

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-348197  
(43)Date of publication of application : 21.12.1999

---

(51)Int.Cl.

B32B 27/28  
B29C 49/08  
B29C 49/22  
B32B 27/36  
B65D 1/09  
// B29L 22:00

---

(21)Application number : 11-102354

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1999

(72)Inventor : TAI SHINJI  
SHIMO HIROYUKI  
HAYASHI NAHOTOSHI  
CHIGAMI MASAKO

---

(30)Priority

Priority number : 10 97433 Priority date : 09.04.1998 Priority country : JP

---

## (54) CO-INJECTION STRETCH BLOW MOLDED POLYESTER CONTAINER

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a co-injection stretch blown multilayered container consisting of a thermoplastic polyester and EVOH improved in impact releasability to a large extent.

**SOLUTION:** A co-injection stretch blow molded container consists of a thermoplastic polyester layer (a-layer) and an ethylene/vinyl alcohol copolymer layer (b-layer) and the a-layer is arranged so as to directly come into contact with both surfaces of the b-layer and the crystal fusion peak of the ethylene/ vinyl alcohol copolymer by a differential scanning calorimeter(DSC) is a single peak and satisfies formula I:  $25 \leq ET_b \leq 48$  and formula II:  $92 \leq SD_b \leq 99$  [wherein ET<sub>b</sub> is ethylene content (mol.%) of ethylene/vinyl alcohol copolymer and SD<sub>b</sub> is a saponification degree (%) of ethylene/vinyl alcohol copolymer] and the thermoplastic polyester is based on an ethylene terephthalate component and the m.p. thereof satisfies formula III:  $240 \leq TM_a \leq 250$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] It consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers). It is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak. And the co-injection extension blow molding container with which the following type (1) and (2) are satisfied, and thermoplastic polyester uses an ethylene terephthalate component as a principal component, and the melting point TMa (degree C) is satisfied of the following formula (14).

25 <=ETb<=48 (1)

92 <=SDb<=99 (2)

240 <=TMa<=250 (14)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

[Claim 2] It consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers). It is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak. the following type (1) and (2) -- satisfied -- thermoplastic polyester -- an ethylene terephthalate component -- a principal component -- carrying out -- a naphthalene dicarboxylic acid component -- all dicarboxylic acid components -- receiving -- 0.1 - 15-mol % -- the co-injection extension blow molding container to contain. [ and ]

25 <=ETb<=48 (1)

92 <=SDb<=99 (2)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

[Claim 3] The co-injection extension blow molding container which comes to carry out a polymerization by consisting of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers), it being arranged and becoming so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer being a single peak, and satisfying the following formula (1) and (2), and thermoplastic polyester making a germanium compound a catalyst.

25 <=ETb<=48 (1)

92 <=SDb<=99 (2)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

[Claim 4] The co-injection extension blow molding container according to claim 1 to 3 with which the intrinsic viscosity IVa (dl/g) of thermoplastic polyester is satisfied with of the following formula (4), and the melt index MIb of an ethylene-vinylalcohol copolymer {g / 10 minutes (190 degrees C, 2160g load)} is satisfied of the following formula (5).

0.60 <=IVa<=0.90 (4)

0.1 <=MIb<=10 (5)

[Claim 5] an ethylene-vinylalcohol copolymer -- a vinylsilane compound -- 0.0002-0.2-mol % -- the co-injection extension blow molding container according to claim 1 to 4 which it comes to copolymerize.

[Claim 6] The co-injection extension blow molding container according to claim 1 to 5 with which an ethylene-vinylalcohol copolymer contains 20-2000 ppm of boron compounds by boron element conversion.

[Claim 7] The co-injection extension blow molding container according to claim 1 to 6 with which the consistency Da (g/cm3) of the thermoplastic polyester layer of a container drum section is satisfied with of the following formula (12),

and the consistency Db (g/cm3) of the ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl of a container drum section is satisfied of the following formula (13).

1.35 <= Da <= 1.37 (12)

1.11 <= Db <= 1.20 (13)

[Claim 8] The co-injection extension blow molding container according to claim 1 to 7 whose Hayes of a container drum section is 5% or less.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the co-injection extension blow multilayer container which has improved sharply the impact-proof detachability used for containers, such as a drink and food with good gas barrier nature, such as oxygen or carbon dioxide gas, damp proofing, smell retaining property, flavor barrier nature, and appearance, and cosmetics.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is used in the field broad from there being few worries about the elution of a residual monomer or a harmful additive, and excelling in health nature and safety when the thermoplastic polyester (it may be hereafter written as PES) container by the extension blow molding method is excellent in various properties, such as transparency, kinetic property, and flavor barrier nature, and it is moreover made mold goods. However, about gas barrier nature, since it was not necessarily enough, preservation of a drink, food, etc. was restricted comparatively for a short period of time.

[0003] In order to improve this fault, gas barrier nature combines a good ethylene-vinyl alcohol copolymer (it may be hereafter written as EVOH) with thermoplastic polyester, and the approach of making it into multilayer structure is proposed variously. Although it precedes carrying out an extension blow and parison is formed first, as the technique of manufacturing this parison, a coinjection-molding method, a coextrusion process, a multistage injection-molding method, etc. are adopted. A coinjection-molding method is easy to equip in these, there is also little generating of scraps, such as a trim, and from an EVOH layer being further made with the structure completely covered in a PES layer etc., even if there is no adhesive resin (it may be hereafter written as Ad) layer between an EVOH layer, a PES layer, etc., there are the features, such as becoming a multilayer container with a good appearance top according to the adhesion effectiveness by atmospheric pressure.

[0004] However, when an impact of it being filled up with a drink, food, etc. and dropping them in a container was given, it was easy to produce exfoliation (delamination; for it to abbreviate to DERAMI below) between the PES layer and the EVOH layer, and was a big trouble on the appearance. Then, although the coinjection-molding container of the configuration of PES/Ad/EVOH/Ad/PES (JP,56-501040,A) which has Ad layer, or configurations, such as PES/Ad/EVOH/Ad/PES/Ad/EVOH/Ad/PES (JP,50-135169,A, JP,61-152411,A, JP,61-152412,A, JP,61-259944,A), is examined, a facility becomes very complicated and thickness control of each class is difficult in many cases, and it is in the situation which is inferior compared with the case where it does not have Ad layer in respect of a manufacturing cost and productivity.

[0005] Moreover, the resin of other classes is blended to EVOH, and even when he has no Ad layer, how to increase DERAMI-proof nature is also examined. For example, the approach of blending metal content polyester system thermoplastics with JP,1-182023,A, and blending thermoplastic polyurethane with JP,3-175032,A is indicated by JP,1-176554,A in polyamide-ester system thermoplastics, respectively. However, in having blended other resin with EVOH, transparency will get worse and the appearance of a container will be spoiled remarkably. Moreover, the rise of the cost by blending and the problem of aggravation of melting stability with the resin to blend are also produced.

[0006] The method of increasing DERAMI-proof nature by blending at least a kind of salt chosen as EVOH from a titanium salt, cobalt salt, manganese salt, an antimony salt, and a germanium salt, even when he has no Ad layer is indicated by JP,3-175033,A. However, the improvement effect of DERAMI-proof nature will not be enough, and the melting stability of EVOH will also be spoiled by blending this metal salt.

[0007] Furthermore, by an ethylene content being large as a little component to EVOH used as a principal component, whenever [ saponification ] being low to it, and the melting point blending large EVOH of a melt index with it low,

even when he has no Ad layer, the method of increasing DERAMI-proof nature is indicated by JP,1-204736,A. However, in having blended two sorts of EVOH(s) from which an ethylene content differs more than 30 mol %, transparency will get worse and the appearance of a container will be remarkably spoiled as indicated by the example of this official report. Moreover, the problem of the cost rise by blending and aggravation of melting stability is also produced. This is as being shown in the example 9 of this application comparison.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the multilayer container which does not have an adhesive resin layer, but \*\*'s could also prevent DERAMI between the layers by the impact, and was excellent in transparency and gas barrier nature in the multilayer container manufactured by carrying out extension blow molding of the parison which carried out coinjection molding of polyester resin and the EVOH resin, and obtained them.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons might face manufacturing the multilayer parison (preforming) of a configuration of it being arranged and becoming by coinjection molding, carrying out extension blow molding of this multilayer parison, and manufacturing in a container so that the layer which consists of polyester resin may contact both sides of an EVOH layer directly, and they might prevent DERAMI between layers of the EVOH layer and polyester resin layer by the impact, they examined selection of the resin to adopt, or fabrication conditions wholeheartedly.

[0010] Consequently, it consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers). It is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak. And it found out having the DERAMI engine performance between impact-proof layers in which the co-injection extension blow molding container with which the following type (1) and (2) are satisfied, and thermoplastic polyester uses an ethylene terephthalate component as a principal component, and the melting point TMa (degree C) is satisfied of the following formula (14) was excellent.

25 <=ETb<=48 (1)

92 <=SDb<=99 (2)

240 <=TMa<=250 (14)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

[0011] Moreover, it consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers). It is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak. The following type (1) and (2) are satisfied. And thermoplastic polyester an ethylene terephthalate component -- a principal component -- carrying out -- a naphthalene dicarboxylic acid component -- all dicarboxylic acid components -- receiving -- 0.1-15-mol % -- the co-injection extension blow molding container to contain also found out having the outstanding DERAMI engine performance between impact-proof layers.

25 <=ETb<=48 (1)

92 <=SDb<=99 (2)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

[0012] Moreover, it consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers). It is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak. And the following formula (1) and (2) were satisfied, and thermoplastic polyester found out that the co-injection extension blow molding container which comes to carry out a polymerization by making a germanium compound into a catalyst also had the outstanding DERAMI engine performance between impact-proof layers.

25 <=ETb<=48 (1)

92 <=SDb<=99 (2)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

[0013] Furthermore, it consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers). In X-ray-photoelectron-spectroscopy measurement (XPS) of the b layer front

face when having been arranged, becoming so that a layers may contact both sides of b layers directly, and exfoliating the interface of a layers and b layers of a container drum section. The co-injection extension blow molding container with which are satisfied of the following formula (3) also found out having the outstanding DERAMI engine performance between impact-proof layers.

$$0.015 \leq PC/(PA+PB+PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

However, area PC of the peak (peak B) which appears in 1.1-1.8eV high energy side from the area PB; peak A of the peak (peak A) of the maximum reinforcement among the peaks corresponding to the binding energy of PA;C1 s-electron; area of the peak (peak C) which appears in 3.6-4.3eV high energy side from Peak A [0014] At this time, it is suitable that the intrinsic viscosity IVa (dl/g) of thermoplastic polyester satisfies the following formula (4), and the melt index MIb of an ethylene-vinylalcohol copolymer {g / 10 minutes (190 degrees C, 2160g load)} satisfies the following formula (5).

$$0.60 \leq IVa \leq 0.90 \quad (4)$$

$$0.1 \leq MIb \leq 10 \quad (5)$$

[0015] Moreover, an ethylene-vinylalcohol copolymer consists of a compound of two kinds of ethylene-vinylalcohol copolymers (b1, b2), and the combination weight ratio (b1/b2) is 10 / 90 - 90/10, and it is also suitable to satisfy following formula (6) - (11).

$$25 \leq ETb_1 \leq 48 \quad (6)$$

$$99 \leq SDb_1 \leq 100 \quad (7)$$

$$25 \leq ETb_2 \leq 48 \quad (8)$$

$$92 \leq SDb_2 \leq 99 \quad (9)$$

$$|ETb_2-ETb_1| \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (SDb_2-SDb_1) \leq 8 \quad (11)$$

However, ETb1; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b1) (mol %)

SDb1; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b1) ] (%)

ETb2; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b2) (mol %)

SDb2; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b2) ] (%)

[0016] furthermore, an ethylene-vinylalcohol copolymer -- a vinylsilane compound -- 0.0002-0.2-mol % -- it is also suitable to come to copolymerize or to contain 20-2000 ppm of boron compounds by boron element conversion.

[0017] It is also suitable that the consistency Da (g/cm<sup>3</sup>) of the thermoplastic polyester layer of a container drum section satisfies the following type (12), and the consistency Db (g/cm<sup>3</sup>) of the ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl of a container drum section satisfies the following type (13). .

$$1.35 \leq Da \leq 1.37 \quad (12)$$

$$1.11 \leq Db \leq 1.20 \quad (13)$$

[0018] Moreover, the co-injection extension blow molding container whose Hayes of a container drum section is 5% or less is suitable.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The multilayer container of this invention consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers).

[0020] Although the condensation polymer which uses aromatic series dicarboxylic acid, or those alkyl ester and diols as a principal component is used as polyester resin used for the thermoplastic polyester layer (a layers) of this invention, in order to attain especially the purpose of this invention, the polyester resin which uses an ethylene terephthalate component as a principal component is desirable. It is desirable that it is more than 70 mol % to the number of sum total mols of all the structural units in which the sum total rate (mol %) of a terephthalic-acid unit and an ethylene glycol unit generally constitutes polyester from polyester resin used for a layers of this invention, and it is more desirable that it is more than 90 mol %. Since copolymerized polyester becomes amorphism nature for the sum total rate of a terephthalic-acid unit and an ethylene glycol unit in polyester to be less than [ 70 mol % ], when the contraction at the time of carrying out heating restoration (hot fill) to an extension container is greatly inferior to thermal resistance, reinforcement will also fall. Moreover, at the time of the solid state polymerization performed in order to reduce the oligomer contained in resin, it is easy to produce conglutination by softening of resin, and production also becomes difficult.

[0021] And the polyester resin used for a layers of this invention can copolymerize 2 organic-functions compound units other than a terephthalic-acid unit and an ethylene glycol unit in the range which does not spoil workability, reinforcement, thermal resistance, etc. sharply if needed. It is desirable that it is less than [ 30 mol % ] as the rate (mol %) to the number of sum total mols of all the structural units that constitute polyester (A), it is more desirable that it is

less than [ 20 mol % ], and it is still more desirable that it is less than [ 10 mol % ]. At least one sort of 2 organic-functions compound units chosen from a dicarboxylic acid unit, a diol unit, and a hydroxycarboxylic acid unit as 2 desirable organic-functions compound units which can be made to contain may be mentioned, and as long as it is 2 organic-functions compound units other than a terephthalic-acid unit and an ethylene glycol unit, any of 2 organic-functions compound units of aliphatic series, 2 alicyclic organic-functions compound units, and the 2 organic-functions compound units of aromatic series are sufficient.

[0022] As an example of 2 organic-functions compound units of aliphatic series in that case Aliphatic series dicarboxylic acid or those ester plasticity derivative; 10-hydroxy octadecanoic acid, such as a malonic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid, A lactic acid, a hydroxy acrylic acid, a 2-hydroxy-2-methyl propionic acid, Aliphatic series hydroxycarboxylic acid or those ester plasticity derivatives, such as hydroxybutyric acid; A trimethylene glycol, The divalent structural unit guided from aliphatic series diols, such as tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, neopentyl glycol, methyl pentanediol, and a diethylene glycol, etc. can be mentioned. When 2 organic-functions compound units of aliphatic series are neopentyl glycol units, manufacture of copolymerized polyester is easy, and since the thermal resistance of the multilayer container of this invention moreover does not fall, it is desirable.

[0023] moreover, as an example of 2 alicyclic organic-functions compound units Alicyclic dicarboxylic acid or those ester plasticity derivatives, such as cyclohexane dicarboxylic acid, norbornene dicarboxylic acid, and tricyclodecane dicarboxylic acid; Hydroxymethyl cyclohexane carboxylic acid, Alicyclic hydroxycarboxylic acid or those ester plasticity derivatives, such as a hydroxymethyl norbornene carboxylic acid and a hydroxymethyl tricyclodecane carboxylic acid; Cyclohexane dimethanol, The divalent structural unit guided from alicyclic diols, such as norbornene dimethanol and tricyclodecane dimethanol, etc. can be mentioned. When 2 alicyclic organic-functions compound units are a cyclohexane dimethanol unit or a cyclohexane dicarboxylic acid unit, manufacture of copolymerized polyester is easy, and moreover shatter strength of the multilayer container of this invention can be made big, and transparency can be further made into fitness.

[0024] By the way, the cyclohexane dimethanol unit in the above means at least one sort of divalent units chosen from 1, 2-cyclohexane dimethanol unit, 1, and 3-cyclohexane dimethanol unit and 1, and 4-cyclohexane dimethanol unit. Moreover, the cyclohexane dicarboxylic acid unit in the above means at least one sort of divalent units chosen from 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid unit, 1, and 3-cyclohexane dicarboxylic acid unit and 1, and 4-cyclohexane dicarboxylic acid unit. The point that the shatter strength of the mold goods obtained from the ease of acquisition, copolymerized polyester, and it becomes what was further excellent also among 2 organic-functions compound units alicyclic [ above-mentioned ] to 1 and 4-cyclohexane dimethanol unit or 1, and 4-cyclohexane dicarboxylic acid unit is more desirable.

[0025] Moreover, as 2 organic-functions compound units of aromatic series, you may be any of an aromatic series dicarboxylic acid unit, an aromatic series hydroxycarboxylic acid unit, or an aromatic series diol unit. As an example of 2 organic-functions compound units of aromatic series, isophthalic acid, a phthalic acid, Biphenyl dicarboxylic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid, Diphenyl ketone dicarboxylic acid, sulfoisophthalate sodium, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, The aromatic series dicarboxylic acid and the ester plasticity derivatives [ curving ] other than terephthalic acids, such as 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 2, and 7-naphthalene dicarboxylic acid; A hydroxybenzoic acid, A hydroxy toluic acid, a hydroxy naphthoic acid, 3-(hydroxyphenyl) propionic acid, Aromatic series hydroxycarboxylic acid and those ester plasticity derivatives, such as a hydroxyphenyl acetic acid and a 3-hydroxy-3-phenyl propionic acid; A bisphenol system compound, The divalent unit guided from aromatic series diols, such as a hydroquinone system compound, etc. can be mentioned.

[0026] When 2 organic-functions compound units are aromatic series dicarboxylic acid units and it is at least one sort of an isophthalic acid unit, phthalic-acid unit, naphthalene dicarboxylic acid unit and 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid unit, manufacture of copolymerized polyester is easy, and monomer cost is low and desirable.

[0027] Since the manufacture conditions which can obtain a good product are widely excellent in a moldability when the obtained copolymerized polyester is used, especially isophthalic acid has the advantage that the rate of a defective is low. Moreover, it is desirable also from the point that milkiness of the mold goods by control of a crystallization rate can be prevented.

[0028] Moreover, glass transition temperature rises and naphthalene dicarboxylic acid has it from the point whose thermal resistance of the obtained container improves. [ desirable ] Furthermore, since ultraviolet rays are absorbable, the polyester which copolymerized naphthalene dicarboxylic acid is useful especially when contents are what is easy to produce degradation by ultraviolet rays. In a co-injection extension blow molding container, when aiming at protecting contents from ultraviolet rays, it is desirable that thermoplastic polyester contains a naphthalene dicarboxylic acid

component by 0.1-15-mol% of within the limits to all dicarboxylic acid components, and it is still more desirable to contain by 1.0-10-mol% of within the limits. As naphthalene dicarboxylic acid, 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid is easy for manufacture of copolymerized polyester, and monomer cost is low and desirable.

[0029] As an aromatic series 2 organic-functions compound unit, moreover, 2 and 2-screw [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] propane, 2-[4-[2-(2-hydroxy ethoxy) ethoxy] phenyl]-2-[4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] propane, 2 and 2-screw {4-[2-(2-hydroxy ethoxy) ethoxy] phenyl} propane, A screw [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] sulfone, {4-[2-hydroxy ethoxy ethoxy] phenyl}-[4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] sulfone, 1 and 1-screw [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] cyclohexane, 1-{4-[ethoxy [ 2-(2-hydroxy ethoxy) ethoxy ] phenyl]-1-[4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] cyclohexane, A 1 and 1-screw [4-[2-(2-hydroxy ethoxy) ethoxy] phenyl] cyclohexane, 2 and 2-screw [4-(2-hydroxy ethoxy)-2, 3 and 5, and 6-tetrabromo phenyl] propane, 1, 4-screw (2-hydroxy ethoxy) benzene, 1-(2-hydroxy ethoxy)-4-[2-(2-hydroxy ethoxy) ethoxy] benzene, The diol unit guided from 1 and 4-screw [2-(2-hydroxy ethoxy) ethoxy] benzene etc. can be mentioned. Manufacture is easy, moreover the polyester resin which has the diol unit which consists of 2 and 2-screw [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] propane unit, screw [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] sulfone unit or 1, and 4-screw (2-hydroxy ethoxy) benzene also among the above-mentioned diol units is excellent in melting stability, and the color tone of mold goods and its shock resistance are desirable from a good point.

[0030] And the polyester resin used for a layers of this invention can have one sort in the 2 above-mentioned organic-functions compound units, or two sorts or more as 2 organic-functions compound units.

[0031] A diethylene-glycol unit in the polyester resin in which the diethylene glycol which is the dimerization object of an ethylene glycol component carries out a little byproduction and which it generates during manufacture of the polyester resin used for a layers of this invention by the way, little \*\* rare \*\*\*\*\* If many diethylene-glycol units are included in polyester resin Since the thermal resistance of mold goods, such as a bottle which the glass transition temperature of polyester resin falls, produces problems, such as a heat-resistant fall and coloring, and is obtained from this polyester resin, reinforcement, and a color tone become a defect It is good to reduce the rate of the diethylene-glycol unit in polyester resin as much as possible. It is desirable to make the rate of the diethylene-glycol unit in polyester resin into less than [ 3 mol % ] from said reason based on the number of sum total mols of all the structural units of polyester resin, and it is more desirable to make it less than [ 2 mol % ].

[0032] The polyester resin used for a layers of this invention can copolymerize multifunctional-compound units other than a terephthalic-acid unit and an ethylene glycol unit if needed. A desirable multifunctional-compound unit is a multifunctional-compound unit guided from at least one sort of a multifunctional compound which has a carboxyl group, hydroxyls, or those three or more ester plasticity radicals, and is [ the rate of a multifunctional-compound unit ] desirable based on the number of sum total mols of all the structural units of the polyester in the polyester resin of this invention. [ of the range not more than 0.5 mol % ]

[0033] Even if the multifunctional compound for not being restricted especially if it is the unit guided from the multifunctional compound which has one sort or two sorts or more of three or more radicals chosen from a carboxyl group, hydroxyls, and those ester plasticity radicals as a multifunctional-compound unit, but guiding a multifunctional-compound unit is a multifunctional compound which has only three or more hydroxyls even if it is the multifunctional compound which has only three or more carboxyl groups, it may be a multifunctional compound which has a carboxyl group and hydroxyl in the three or more sum totals.

[0034] As a desirable example of a multifunctional-compound unit, trimesic acid, trimellitic acid, 1, 2, 3-benzene tricarboxylic acid, pyromellitic acid, aromatic-polycarboxylic-acids [, such as 1, 4, 5, and 8-naphthalene tetracarboxylic acid, ]; -- aliphatic series polycarboxylic acid [, such as 1 3, and 5-cyclohexane tricarboxylic acid ]; -- aromatic series polyalcohol; trimethylol propane, such as 1, 3, and 5-trihydroxy benzene, -- Aliphatic series, such as pentaerythritol, a glycerol, 1 and 3, and 5-cyclohexane triol, or alicyclic polyalcohol; 4-hydroxy isophthalic acid, 3-hydroxy isophthalic acid, 2, 3-dihydroxybenzoic acid, 2, 4-dihydroxybenzoic acid, 2, 5-dihydroxybenzoic acid, 2, 6-dihydroxybenzoic acid, a protocatechuic acid, Aliphatic series hydroxycarboxylic acid, such as aromatic series hydroxycarboxylic acid; tartaric acids, such as gallic-acid, 2, and 4-dihydroxy phenylacetic acid, and a malic acid; the multifunctional-compound unit guided from those ester plasticity derivatives can be mentioned. As a multifunctional-compound unit, even if the polyester resin used for a layers of this invention has only one sort of the above-mentioned multifunctional-compound unit, it may have two or more sorts.

[0035] the above -- as for the polyester resin used for a layers of this invention even in inside, it is desirable from the ease of manufacture of polyester, and the point of a manufacturing cost to have one sort of the multifunctional-compound unit guided as a multifunctional-compound unit from trimellitic acid, pyromellitic acid, trimesic acid, trimethylol propane, and pentaerythritol or two sorts or more.

[0036] Furthermore, in the polyester resin used for a layers of this invention, when it contains a multifunctional-

compound unit, it can have the monofunctional-compound unit guided from at least one sort in monofunctional compounds, such as monocarboxylic acid, monoalcohol, and those ester plasticity derivatives, if needed as an arbitration unit.

[0037] If a monofunctional-compound unit is made into the rate not more than 5 mol % (it is the sum total rate when it has two or more sorts of monofunctional-compound units) based on the number of sum total mols of all the structural units of polyester resin when making a monofunctional-compound unit contain, since generating of gel etc. can be reduced in many cases, it is desirable, and it is more desirable to make the rate of a monofunctional-compound unit into less than [ 1 mol % ]. Since the rate of polymerization at the time of the melting polymerization at the time of manufacturing polyester resin and solid state polymerization will become slow and the productivity of polyester resin will fall if the rate of a monofunctional-compound unit exceeds five-mol %, it is not desirable.

[0038] In the polyester resin used for a layers of this invention, a monofunctional-compound unit functions as a closure compound unit, performs the closure of the chain end group which can set polyester resin, or a branched chain end group, and prevents too much bridge formation in polyester resin, and generating of gel. As for a monofunctional-compound unit, it is desirable that it is the unit guided from at least one sort of monocarboxylic acid, monoalcohol, and those ester plasticity derivatives, and it is not restricted especially.

[0039] As a desirable example of a monofunctional-compound unit, a benzoic acid, o-methoxy benzoic acid, m-methoxy benzoic acid, para methoxy benzoic acid, o-methyl benzoic acid, m-methyl benzoic acid, p-methyl benzoic acid, 2, 3-dimethyl benzoic acid, 2, 4-dimethyl benzoic acid, 2, 5-dimethyl benzoic acid, 2, 6-dimethyl benzoic acid, 3, 4-dimethyl benzoic acid, 3, 5-dimethyl benzoic acid, 2 and 4, a 6-trimethyl benzoic acid, 2, 4, a 6-trimethoxy benzoic acid, 3 and 4, a 5-trimethoxy benzoic acid, 1-naphthoic acid, 2-naphthoic acid, 2-biphenyl carboxylic acid, a 1-naphthalene acetic acid, Aromatic series monocarboxylic acid, such as 2-naphthaleneacetic acid; N-octanoic acid, N nonoic acid, a myristic acid, a pentadecane acid, stearin acid, oleic acid, The ester plasticity derivative of the monocarboxylic acid of the aliphatic series monocarboxylic acid; above, such as linolic acid and the Reno Laing acid; Benzyl alcohol, 2, 5-dimethylbenzyl alcohol, 2-phenethyl alcohol, Aromatic series monoalcohol, such as a phenol, 1-naphthol, and 2-naphthol; Pentadecyl alcohol, Stearyl alcohol, polyethylene-glycol monoalkyl ether, The unit guided from monofunctional compounds aliphatic series, such as polypropylene-glycol monoalkyl ether, polytetramethylene glycol monoalkyl ether, oleyl alcohol, and a cyclo dodecanol, or alicyclic, such as monoalcohol, can be mentioned. As a monofunctional-compound unit, even if the polyester resin in this invention has only one sort of the above-mentioned monofunctional-compound unit, it may have two or more sorts. Among those, the case where it has the unit guided as a monofunctional-compound unit but from one sort of the monofunctional compound chosen from a benzoic acid, 2 and 4, a 6-trimethoxy benzoic acid, 2-naphthoic acid, stearin acid, and stearyl alcohol or two sorts or more is desirable from the ease of manufacture of polyester, and the point of a manufacturing cost.

[0040] Moreover, it is desirable that thermoplastic polyester uses an ethylene terephthalate component as a principal component from a viewpoint of a moldability, and the melting point T<sub>Ma</sub> (degree C) satisfies the following formula (14).

$$240 \leq T_{Ma} \leq 250 \quad (14)$$

Since the crystallization rate of polyester resin is quick when the melting point T<sub>Ma</sub> exceeds 250 degrees C, an extension stacking tendency falls as a result, and crystallization by heating tends to advance at the time of injection molding or blow molding, and it becomes [ size enlargement nature gets worse or ] easy to produce milkiness in the obtained bottle. Therefore, the range of the manufacture conditions which can obtain a good product becomes narrow, and the rate of a defective becomes easy to rise. The melting point T<sub>Ma</sub> is 248 degrees C or less more suitably. On the other hand, when the melting point T<sub>Ma</sub> is less than 240 degrees C, the thermal resistance of a multilayer container falls. Moreover, since the crystallinity of polyester resin also falls beyond the need, an extension stacking tendency falls and reinforcement also falls. Furthermore, solid-state-polymerization temperature is not acquired for a low kink colander, either, because the melting point falls, but the problem of a fall of the productivity originating in the fall of a reaction rate is also produced. The melting point T<sub>Ma</sub> is 242 degrees C or more more suitably, and is 244 degrees C or more the optimal.

[0041] What is necessary is just to carry out copolymerization of the copolymerization component of the suitable amount for the polyester resin which uses an ethylene terephthalate component as a principal component, in order to obtain the polyester resin which has this melting point. It is desirable that the 1-6-mol % copolymerization component is included to the number of sum total mols of all the configuration units that specifically constitute polyester. It is 1.5-5-mol % more suitably, and is 2-4-mol % the optimal. After taking into consideration the amount of copolymerization of the diethylene glycol which carries out a byproduction at the time of manufacture, other copolymerization monomers can be added and the resin of the amount of copolymerization of the above-mentioned range can be obtained. Although

it is not limited and various kinds of above-mentioned monomers can be used especially as other copolymerization monomers, neopentyl glycol, cyclohexane dimethanol, cyclohexane dicarboxylic acid, isophthalic acid, and naphthalene dicarboxylic acid are mentioned as a suitable thing especially.

[0042] Moreover, as for the polyester resin used for a layers of this invention, it is desirable that the glass transition temperature TG<sub>a</sub> is 60 degrees C or more, and it is more desirable that glass transition temperature TG<sub>a</sub> is 70 degrees C or more from the point of preventing contraction of the mold goods obtained. When the glass transition temperature TG<sub>a</sub> of polyester resin is less than 60 degrees C, after picking out mold goods, especially an extension blow molding article from metal mold, the contraction accompanying relaxation of residual stress may arise in mold goods, and the appearance of mold goods may be spoiled.

[0043] The polyester resin used for a layers of this invention can be manufactured by the following process.

[0044] The polyester which uses as a principal component the ethylene terephthalate component mentioned as a suitable thing also among the polyester resin used for a layers of this invention is manufactured using the reaction raw material which mainly consists of the dicarboxylic acid component which consists of a terephthalic acid or its ester plasticity derivative, the diol component which consists of ethylene glycol and 2 organic-functions compound components which carried out [ above-mentioned ] instantiation if needed, a polyfunctional component, and a monofunctional component.

[0045] Under the present circumstances, it is desirable to make it the mole ratio of : (all diol components) (all dicarboxylic acid components) set to 1.1:1 to 2.5:1.

[0046] An esterification reaction or after carrying out an ester exchange reaction, the polyester resin used for a layers of this invention carries out melt polycondensation of it, and manufactures the above-mentioned reaction raw material. Moreover, solid state polymerization may be further performed using the polyester obtained by melt polycondensation if needed.

[0047] The esterification reaction or ester exchange reaction at the time of manufacturing the polyester resin used for a layers of this invention is good to carry out making the water or alcohol which is 180-300 degrees C in temperature, and is generated under pressurization about 5kg/cm<sup>2</sup> or less or ordinary pressure with absolute pressure distill off.

[0048] In the case of an esterification reaction, although a non-catalyst is sufficient, in case an ester exchange reaction is performed, it is good as an ester interchange catalyst to use one or more sorts, such as calcium, manganese, magnesium, zinc, titanium, sodium, and a lithium compound. Especially, manganese, magnesium, or a titanium compound is desirable from a viewpoint of transparency.

[0049] Then, melt polycondensation is performed and polyester is made to form in the bottom of reduced pressure of 5 or less mmHg's at the temperature of 200-300 degrees C, after adding additives, such as a polycondensation catalyst and a coloring inhibitor, if needed until the polyester of desired viscosity is obtained. The reactor used for melt polycondensation can be performed using tub type batch type polycondensation equipment, the continuous system polycondensation equipment which consists of a horizontal-type reactor of a biaxial rotating type.

[0050] As for the limiting viscosity of the polyester obtained by melt polycondensation, it is desirable that it is within the limits of points, such as the handling nature of polyester, to 0.40 - 0.90 dl/g, and it is desirable that it is within the limits of further 0.45 - 0.80 dl/g. In case polyester is picked out from a reactor as the limiting viscosity of the polyester obtained by melt polycondensation is less than 0.40 dl/g, when melt viscosity is too low and it is hard coming to extrude it in configurations, such as the shape of the shape of a strand, and a sheet, judging to homogeneity at a pellet type becomes difficult. Moreover, in case macromolecule quantification of the polyester resin is carried out by solid state polymerization, long duration is required, and it leads to the fall of productivity. Since melt viscosity is too high conversely when limiting viscosity exceeds 0.90 dl/g, when it becomes difficult to pick out polyester from a reactor on the other hand, coloring by the heat deterioration of polyester arises.

[0051] When using a polycondensation catalyst in the above-mentioned melt polycondensation reaction What is usually used for manufacture of polyester can be used. For example, antimony compounds, such as an antimony trioxide; Diacid-ized germanium, Germanium compounds, such as germanium tetra-ethoxide and germanium tetra-n-butoxide; Tetramethoxy titanium, Tetra-ethoxy titanium, tetra--n-propoxytitanium, tetraisopropoxy titanium, Titanium compounds, such as tetrabutoxytitanium; tin compounds, such as a di-n-butyl tin JIRAU rate, di-n-butyl tin oxide, and dibutyl tin diacetate, etc. can be mentioned, and these catalyst compounds may be used independently or may be used combining two or more sorts. Since the color tone of the polyester obtained among these polymerization catalysts becomes good, a germanium compound is desirable, and from the field of catalyst cost, an antimony compound is desirable. Especially as a germanium compound, diacid-ized germanium is desirable, and an antimony trioxide is desirable to profit as an antimony compound. When using a polycondensation catalyst, it is desirable that it is the amount of 0.002 - 0.8% of the weight of within the limits based on the weight of a dicarboxylic acid component.

[0052] Moreover, from a viewpoint of a moldability, it is more desirable than an antimony compound to adopt a

[0059] The ethylene content ETb of EVOH of this invention is 25-48-mol %. Less than [ 25 mol % ], the gas barrier property under high humidity falls, and a melting moldability also gets worse [ the ethylene content ETb ]. ETb is more than 30 mol % suitably, and is more than 35 mol % more suitably. Moreover, if the ethylene content ETb exceeds 48-mol %, sufficient gas barrier property will not be obtained. ETb is less than [ 45 mol % ] suitably, and is less than [ 40 mol % ] more suitably.

[0060] Moreover, whenever [ saponification / of the vinyl ester component of EVOH of this invention ], SDb is 92% or more, is 94% or more suitably, and is 96% or more more suitably. Less than [ 92 mol % ], the gas barrier property of a highly humid degree hour not only falls [ whenever / saponification ], but the thermal stability of EVOH gets worse and it becomes easy to generate gel BUTSU in a moldings. Moreover, SDb is 99% or less whenever [ saponification ], it is desirable that it is 98% or less, and it is more desirable that it is 97.5% or less. When SDb exceeds 99%, the improvement effect of DERAMI generating becomes low.

[0061] In addition, when EVOH consists of a compound of two or more kinds of different EVOH(s) which are whenever [ ethylene content or saponification ], the average value computed from a combination weight ratio is considered as whenever [ ethylene content or saponification ] here.

[0062] Though DERAMI generating is prevented, in order to maintain good gas barrier nature, it is desirable to use the compound of two kinds of EVOH(s) (b1, b2) with which whenever [ ethylene content or saponification ] differ as EVOH, in that case, combination weight ratios are 10 / 90 - 90/10, and it is desirable to satisfy following formula (6) - (11).

$$25 \leq ETb_1 \leq 48 \quad (6)$$

$$99 \leq SDb_1 \leq 100 \quad (7)$$

$$25 \leq ETb_2 \leq 48 \quad (8)$$

$$92 \leq SDb_2 \leq 99 \quad (9)$$

$$| ETb_2 - ETb_1 | \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (SDb_2 - SDb_1) \leq 8 \quad (11)$$

However, ETb1; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b1) (mol %)

SDb1; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b1) ] (%)

ETb2; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b2) (mol %)

SDb2; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer (b2) ] (%)

\*\*\*\*\*

[0063] When using the compound of two kinds of EVOH(s) (b1, b2), it is desirable that the combination weight ratios b1/b2 of b1 and b2 are within the limits of 10 / 90 - 90/10. When the combination weight ratio of b1 and b2 is less than 10/90, the improvement effect of the gas barrier nature by blending two kinds of EVOH(s) becomes scarce. Moreover, generating of DERAMI becomes remarkable when the combination weight ratio of b1 and b2 exceeds 90/10. It is more desirable that it is within the limits of 20 / 80 - 80/20, and it is still more desirable than the viewpoint of the improvement of gas barrier nature, and an improvement of DERAMI generating that it is within the limits of 30 / 70 - 70/30.

[0064] As for the ethylene content ETb1 of EVOH (b1), it is desirable that it is [ 25-48 mol ] %. Less than [ 25 mol % ], the gas barrier property under high humidity falls, and a melting moldability also gets worse [ the ethylene content ETb1 ]. ETb1 is more than 28 mol % suitably, and is more than 30 mol % more suitably. Moreover, if the ethylene content ETb1 exceeds 48-mol %, sufficient gas barrier property will not be obtained. ETb1 is less than [ 45 mol % ] suitably, and is less than [ 40 mol % ] more suitably. Moreover, whenever [ saponification / of the vinyl ester component of EVOH (b1) ], SDb1 is 99% or more, is 99.3% or more suitably, and is 99.5% or more more suitably. Whenever [ saponification ] is deficient in the improvement effect of gas barrier property less than [ 99 mol % ], and the gas barrier property of a highly humid degree hour falls especially.

[0065] The ethylene content ETb2 of EVOH (b2) is 25-48-mol %. Less than [ 25 mol % ], the gas barrier property under high humidity falls, and a melting moldability also gets worse [ the ethylene content ETb2 ]. ETb2 is more than 30 mol % suitably, and is more than 35 mol % more suitably. Moreover, if the ethylene content ETb2 exceeds 48-mol %, sufficient gas barrier property will not be obtained. ETb2 is less than [ 45 mol % ] suitably, and is less than [ 40 mol % ] more suitably. Moreover, whenever [ saponification / of the vinyl ester component of EVOH (b2) ], SDb2 is 92% or more, is 94% or more suitably, and is 96% or more more suitably. Less than [ 92 mol % ], the gas barrier property of a highly humid degree hour not only falls [ whenever / saponification ], but the thermal stability of EVOH gets worse and it becomes easy to generate gel BUTSU in a moldings. Moreover, SDb2 is 99% or less whenever [ saponification ], it is desirable that it is 98% or less, and it is more desirable that it is 97.5% or less. When SDb2 exceeds 99%, the improvement effect of DERAMI generating becomes low.

germanium compound. That is, since the crystallization rate of the polyester which generally carried out the polymerization using the antimony compound is quicker than the polyester which carried out the polymerization using the germanium compound, an extension stacking tendency falls as a result, crystallization by heating tends to advance at the time of injection molding or blow molding, and milkiness becomes easy for size enlargement nature to get worse or to produce it in the obtained bottle. Therefore, the range of the manufacture conditions which can obtain a good product becomes narrow, and the rate of a defective becomes easy to rise. Therefore, when using the polyethylene terephthalate which does not contain copolymerization components other than the diethylene glycol which carries out a byproduction, compared with the time of using the polyethylene terephthalate by which little denaturation was carried out of other copolymerization components, since the crystallization rate is quick, especially selection of a catalyst is important, and it is desirable to use a germanium compound.

[0053] Moreover, when using a coloring inhibitor, phosphorus compounds, such as phosphorous acid, a phosphoric acid, a trimethyl FOSU fight, a triphenyl FOSU fight, a tridecyl FOSU fight, trimethyl phosphate, tridecyl phosphate, and triphenyl phosphate, can be used, and these phosphorus compounds may be used independently or may use two or more sorts together. When using the coloring inhibitor which consists of the above-mentioned phosphorus compounds, it is desirable that it is 0.001 - 0.5% of the weight of within the limits based on the weight of a dicarboxylic acid component. Moreover, in order to control yellowing by the pyrolysis of polyester, based on the weight of a dicarboxylic acid component, 0.05 - 0.3% of the weight of a cobalt compound, for example, cobaltous acetate etc., may be added more preferably 0.001 to 0.5% of the weight. [0054] Furthermore, although a diethylene glycol carries out a byproduction at the time of manufacture of polyester, the thermal resistance of the mold goods which the glass transition temperature of polyester will fall if many diethylene-glycol units are included in polyester, a heat-resistant fall, coloring, etc. take place in connection with it, and are obtained, reinforcement, a color tone, etc. may become poor. therefore, the above-mentioned esterification reaction, an ester exchange reaction, and/or a melt polycondensation reaction -- the sum total weight of a dicarboxylic acid component -- receiving -- 0.001 - 0.5% of the weight of tetraethylammonium hydroxide etc. -- tetra--- if it carries out to the bottom of existence of the byproduction inhibitor of diethylene glycols, such as organic amines, such as alkylammonium hydroxide; triethanolamine and triethylamine, since the rate of the diethylene-glycol unit in polyester resin can be reduced, it is desirable. [0055] Subsequently, the polyester obtained by the above-mentioned melt polycondensation reaction is extruded in configurations, such as the shape of the shape of a strand, and a sheet, it judges with a strand cutter, a sheet cutter, etc. after cooling, and the pellet of configurations, such as the shape of the shape of cylindrical and an elliptic cylinder, a globular shape, discoid, and a dice, is manufactured. On the occasion of cooling at the time of the ejection of polyester, the water-cooled method using a tank, the approach using a cooling drum, the approach by air cooling, etc. are mentioned. [0056] In this way, after the obtained polyester makes it crystallize by carrying out stoving in a 120 degrees C - 180 degrees C temperature requirement, it is desirable to present shaping or solid state polymerization. As for the amount of crystal heat of fusions of the polyester resin which performed crystallization processing, it is desirable that they are 10 or more J/g, and it is more desirable that they are 20 or more J/g. Conglutionation of a pellet may arise that the amount of crystal heat of fusions of the polyester resin obtained by performing crystallization processing is less than 10 J/g at the time of solid state polymerization and the resin desiccation before shaping.

[0057] Furthermore, if needed, after solid state polymerization raises polymerization degree, it can also use as polyester resin. When oligomer and the acetaldehyde which are contained in resin by performing solid state polymerization can decrease and metal mold dirt can be lessened, it can control spoiling properties, such as a taste of contents, and flavor. When performing solid state polymerization, it is desirable to carry out under a vacuum and reduced pressure or in inert gas, such as nitrogen gas. Moreover, it is desirable to perform solid state polymerization, moving a pellet by suitable approaches, such as the rolling method and a gas fluidized bed process, so that polyester pellets may not adhere. As for solid state polymerization, it is desirable to carry out within the limits of 180-270 degrees C, and it is more desirable to carry out at the temperature within the limits which are 190-240 degrees C. Furthermore, the temperature of solid state polymerization is good to be the temperature of said within the limits and to consider as temperature lower 15 degrees C or more than the melting point of polyester (polyester finally obtained) aiming at manufacture, and desirable temperature low 20 degrees C or more moreover from a viewpoint which prevents conglutination between pellets. Moreover, as for the polymerization time amount of solid state polymerization, it is desirable from viewpoints, such as productivity, to usually consider as the range of about 5 - 40 hours.

[0058] On the other hand, EVOH used for the ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers) of this invention saponifies the copolymer which consists of ethylene and vinyl ester using an alkali catalyst etc., and is obtained. Although vinyl acetate is raised as a typical thing as vinyl ester, other fatty-acid vinyl ester (propionic-acid vinyl, vinyl pivalate, etc.) can also be used.

[0066] In order to improve gas barrier nature, when blending two kinds of above-mentioned EVOH(s) (b1, b2), it is desirable that the difference of both ethylene content is less than [ 8 mol % ]. Generating of DERAMI becomes remarkable in spoiling the transparency of an EVOH layer, when the difference of an ethylene content exceeds eight-mol %. From a viewpoint of control of transparency and DERAMI generating, less than [ 4 mol % ] has the more desirable difference of an ethylene content, and less than [ 2 mol % ] is still more desirable. Moreover, when blending two kinds of above-mentioned EVOH(s) (b1, b2), it is desirable that the difference of whenever [ saponification ] is 1 - 8% of within the limits. When the difference of whenever [ saponification ] is less than 1%, the improvement effect of generating of DERAMI becomes low. On the other hand, when the difference of whenever [ saponification ] exceeds 8%, the gas barrier property of a highly humid degree hour not only falls, but the thermal stability of EVOH gets worse and it becomes easy to generate gel BUTSU in a moldings. It is more desirable that the difference of whenever [ the viewpoint of control of DERAMI generating, gas barrier property, and thermal stability to / saponification ] is 1.5% - 5% of within the limits, and it is still more desirable that it is 2% - 4% of within the limits.

[0067] In addition, in order to improve gas barrier nature, when using the compound of two or more kinds of EVOH(s) (b1, b2) with which whenever [ ethylene content or saponification ] differ as EVOH here, as for the average of the ethylene content computed from a combination weight ratio, it is desirable that it is 25-48-mol% of within the limits. Less than [ 25 mol % ], the gas barrier property under high humidity falls, and a melting moldability also gets worse [ the average value of an ethylene content ]. The average of an ethylene content is more than 30 mol % more suitably, and is more than 35 mol % still more suitably. Moreover, if the average value of an ethylene content exceeds 48-mol %, sufficient gas barrier property will not be obtained. The average of an ethylene content is less than [ 45 mol % ] more suitably, and is less than [ 40 mol % ] still more suitably.

[0068] Moreover, the average of whenever [ saponification / which is computed from a combination weight ratio ] is 94% or more, is 96% or more suitably, and is 97% or more more suitably. Less than [ 94 mol % ], the gas barrier property of a highly humid degree hour not only falls [ whenever / saponification ], but the thermal stability of EVOH gets worse and it becomes easy to generate gel BUTSU in a moldings. Moreover, as for the average of whenever [ saponification ], it is desirable that it is 99% or less, and it is more desirable that it is 98.5% or less. When the average value of whenever [ saponification ] exceeds 99%, the improvement effect of DERAMI generating becomes low.

[0069] in addition -- EVOH -- three -- a kind -- more than -- EVOH -- a compound -- from -- becoming -- a case -- \*\*\*\* -- blending -- having -- EVOH -- from -- arbitration -- choosing -- having had -- two -- a kind -- EVOH -- combination -- setting -- them -- two -- a kind -- EVOH -- combination -- weight -- a ratio -- ten -- /-- 90 - 90 -- /-- ten -- it is -- and -- the above-mentioned -- a formula -- ( -- six -- ) - ( -- 11 -- ) -- satisfied -- \*\*\*\*ing .

[0070] whenever [ ethylene content / of this EVOH /, and saponification ] -- nuclear magnetic resonance (NMR) -- it can ask by law.

[0071] Moreover, little copolymerization of other monomers can also be carried out at EVOH in the range in which the purpose of this invention is not checked. as the example of the monomer which can be copolymerized -- alpha olefin [, such as a propylene, 1-butene, isobutene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, and 1-octene, ]; -- vinylsilane system compound; partial saturation sulfonic acids, such as unsaturated carboxylic acid, such as an itaconic acid, a methacrylic acid, an acrylic acid, and a maleic anhydride, the salt of those, its part or perfect ester, its nitril, its amide, and its anhydride; vinyltrimetoxysilane, or the salt; alkyl thiols; vinyl pyrrolidone of those is mentioned.

[0072] Especially, when it contains 0.0002-0.2 mol % of vinylsilane compounds as a copolymerization component in EVOH, the adjustment of melt viscosity with the base material resin at the time of co-injecting is improved, and manufacture of a homogeneous coinjection-molding object is possible. Here, as a vinylsilane system compound, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, a BINIRUTORI (beta-methoxyethoxy) silane, gamma-metacryloxy propyl methoxy silane, etc. are mentioned, for example. Especially, vinyltrimetoxysilane and vinyltriethoxysilane are used suitably. From a viewpoint of manufacture of a homogeneous coinjection-molding object, the 0.001-0.15-mol range of % is suitable for the amount of copolymerization of a vinylsilane compound, and the 0.005-0.1-mol range of % is suitable for it.

[0073] Furthermore, also when EVOH contains a boron compound, it is effective at the point that the melt viscosity of EVOH is improved and a homogeneous coinjection-molding object is acquired. As a boron compound, boric acids, the ester of boric acid, a borate, and boron hydride are mentioned here. Specifically a boric acid, orthoboric acid, metaboric acid, the tetraboric acid, etc. are mentioned, boric-acid triethyl, trimethyl borate, etc. are mentioned as the ester of boric acid as boric acids, and the alkali-metal salt of the various above-mentioned boric acids, an alkaline-earth-metal salt, a borax, etc. are mentioned as a borate. these compounds -- a boric acid, orthoboric acid, and NaBH4 are desirable also in inside. In boron element conversion, 20-2000 ppm, the content of a boron compound is 50-1000 ppm desirably, and is 100-500 ppm more desirably. EVOH by which the torque fluctuation at the time of heating melting was controlled can

be obtained because it is in this range. In less than 20 ppm, if such effectiveness is small and exceeds 2000 ppm, it is easy to gel, and it may become poor [ a moldability ].

[0074] Moreover, it is desirable from effective for an improvement of layer indirect arrival nature and compatibility to also make 5-5000 ppm of alkali-metal salts contain by alkali-metals conversion to EVOH of this invention. The more suitable contents of an alkali-metal salt are 20-1000 ppm and further 30-500 ppm in alkali-metals conversion. As an alkali metal, a lithium, sodium, a potassium, etc. are raised and the aliphatic series carboxylate of univalent metal, aromatic series carboxylate, phosphate, a metal complex, etc. are mentioned as an alkali-metal salt here. For example, the sodium salt of sodium acetate, potassium acetate, sodium phosphate, a phosphoric acid lithium, a sodium stearate, a stearin acid potassium, and ethylenediaminetetraacetic acid etc. is mentioned. Sodium acetate, potassium acetate, and sodium phosphate are suitable especially.

[0075] Moreover, it is more suitably desirable at Lynn element conversion to EVOH of this invention 2-200 ppm and to also make 5-100 ppm contain the optimal 3-150 ppm in phosphorus compounds. When there is less Lynn concentration in EVOH than 2 ppm, or when [ than 200 ppm ] more, a problem may be produced in a melting moldability or thermal stability. It becomes easy to generate generating of gel BUTSU at the time of performing melting shaping covering long duration especially, and the problem of coloring. Especially the class of phosphorus compounds blended into EVOH is not limited. Various kinds of acids, such as a phosphoric acid and phosphorous acid, the salt of those, etc. can be used. Although it may be contained in which form of the 1st phosphate, the 2nd phosphate, and the 3rd phosphate as phosphate and especially the cation kind is not limited, either, it is desirable that they are an alkali-metal salt and an alkaline-earth-metal salt. Especially, it is desirable to add phosphorus compounds in the form of sodium dihydrogen phosphate, potassium dihydrogen phosphate, disodium hydrogen-phosphate, and dibasic potassium phosphate.

[0076] Moreover, a thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, a coloring agent, a filler, and other resin (a polyamide, polyolefine, etc.) can also be blended to EVOH resin in the range which does not carry out the purpose of this invention \*\* outside.

[0077] Furthermore, in this invention, it is important that the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of EVOH is a single peak. In the chart of the crystal fusion peak acquired by DSC as a crystal fusion peak is a single peak, only maximum or the minimum value is shown, and when the maximal value or the minimal value arises in the form attached to maximum or the minimum value, it is not applied. However, when the formal maximal value or the formal minimal value attached to maximum or the minimum value is not shown but it has point of inflection, it is considered that a crystal fusion peak is a single peak (when the so-called shoulder peak is shown). When a crystal fusion peak is not a single peak, DERAMI-proof nature is spoiled on \*\* by which the transparency of an EVOH layer is spoiled.

[0078] It is important for the melting point TM<sub>b</sub> of EVOH in this invention that it is 140 degrees C - 190 degrees C. When the melting point TM<sub>b</sub> is less than 140 degrees C, sufficient gas barrier property is not obtained. It is 145 degrees C or more suitably, and is 150 degrees C or more more suitably. On the other hand, when the melting point TM<sub>b</sub> exceeds 190 degrees C, generating of DERAMI in a multilayer container increases remarkably. It is 185 degrees C or less suitably, and is 180 degrees C or less more suitably. EVOH which has this melting point can be obtained by setting whenever [ ethylene content and saponification ] as the specific range.

[0079] The suitable melt indexes (MI<sub>b</sub>) (based on JIS K7210 under 190 degrees C and 2160g load) of EVOH used for this invention are 0.1-10g / 10 minutes. When MI<sub>b</sub>(s) are 0.1g / less than 10 minutes, it is inferior to the fluidity at the time of melting shaping, increase of a injection load is caused, and trouble is caused to high-speed continuous-running nature, and it is easy to generate gel and a fish eye, the flow spots of resin arise in a multilayer container further, and an appearance is spoiled remarkably. MI<sub>b</sub>(s) are 0.5g / 10 minutes or more more suitably. On the other hand, when MI<sub>b</sub> exceeds 10g / 10 minutes, the fall impact strength of b layers in a multilayer container falls, not only the gas barrier nature after fall falls, but much EVOH injection capacity into each metal mold in a picking making machine is not stabilized, but homogeneous shaping becomes difficult. what is worse, the thickness distribution of the shaft orientations of EVOH of parison which carried out multilayer injection is also uneven -- becoming -- moreover, a shaft and right-angled thickness distribution of EVOH of a direction -- the mouthpiece of parison -- the inclination which becomes thick is shown in a part, as a result of the thickness of the EVOH layer of a drum section becoming thin, gas barrier nature gets worse, and the exterior regio oralis is easy to become cloudy and is not desirable. MI<sub>b</sub>(s) are 8g / 10 minutes or less more suitably, and are 6g / 10 minutes or less still more suitably.

[0080] Hereafter, the manufacture approach of a multilayer container is explained. The container precursor (parison) which has multilayer structure is obtained by shifting timing for the PES resin and EVOH resin which performed one mold clamp actuation to single metal mold, and were fused to it using the making machine which usually has two sets of injection cylinders from each injection cylinder, and injecting the inside of the nozzle of the shape of alternation or/, and

a concentric circle to coincidence. (1) Inject PES for inside-and-outside layers previously, and, subsequently EVOH which serves as an interlayer is injected. Inject PES for inside-and-outside layers previously, and, subsequently EVOH is injected. the approach of making the container of 3 lamination of PES/EVOH/PES, or (2) -- it -- simultaneously -- or PES which serves as a main layer after that is injected again, and it obtains by the general approaches of closed-end parison that the inner layer was completely enclosed with the PES layer, such as the approach of making the container of 5 lamination of PES/EVOH/PES/EVOH/PES, -- having -- especially -- a facility upper limit -- a law is not received. [0081] As conditions at the time of injection molding of closed-end parison, it is desirable to inject in a 250 degrees C - 330 degrees C temperature requirement, as for PES, it is more desirable to inject in the temperature requirement which is 270 degrees C - 320 degrees C, and it is still more desirable to inject in the temperature requirement which is 280 degrees C - 310 degrees C. When the injection temperature of PES is less than 250 degrees C, since a PES pellet has not fully fused, non-melt (fish eye) mixes in mold goods, and a poor appearance is produced. Moreover, thereby, the reinforcement of mold goods falls. Furthermore, when extreme, screw torque rises and failure of a making machine is caused. On the other hand, when the injection temperature of PES exceeds 330 degrees C, decomposition of PES becomes remarkable and the fall of the mold goods by molecular weight fall on the strength is caused. Moreover, it not only spoils the property of the matter with which mold goods are filled up by gas, such as an acetaldehyde produced at the time of decomposition, but the dirt of metal mold becomes intense by the oligomer produced at the time of decomposition, and it spoils the appearance of mold goods.

[0082] Moreover, it is desirable to inject in a 170 degrees C - 250 degrees C temperature requirement, in EVOH, it is more desirable to inject in the temperature requirement which is 180 degrees C - 240 degrees C, and it is still more desirable to inject in the temperature requirement which is 190 degrees C - 230 degrees C. When the injection temperature of EVOH is less than 170 degrees C, since an EVOH pellet has not fully fused, non-melt (fish eye) mixes in mold goods, and a poor appearance is produced. Furthermore, when extreme, screw torque rises and failure of a making machine is caused. On the other hand, when the injection temperature of EVOH exceeds 250 degrees C, decomposition or gelation of EVOH becomes remarkable, produces a lack part in an EVOH layer by confused-ization of a flow by the poor appearance of the mold goods by coloring or the gelation object or cracked gas, or the gelation object, and causes a barrier fall. Moreover, when extreme, injection molding becomes impossible according to generating of a gelation object.

[0083] Furthermore, it is desirable to inject within the limits of 220 degrees C - 300 degrees C, as for the temperature of the hot runner part into which PES and EVOH flow, it is more desirable to inject by within the limits which is 240 degrees C - 280 degrees C, and it is still more desirable to inject by within the limits which is 250 degrees C - 270 degrees C. Shaping becomes difficult, in order for crystallization of PES to arise and to solidify in a hot runner part, when the temperature of a hot runner part is less than 220 degrees C. On the other hand, when the temperature of a hot runner part exceeds 300 degrees C, decomposition or gelation of EVOH becomes remarkable, produces a lack part in an EVOH layer by confused-ization of a flow by the poor appearance of the mold goods by coloring or the gelation object or cracked gas, or the gelation object, and causes a barrier fall. Moreover, when extreme, injection molding becomes impossible according to generating of a gelation object.

[0084] In order to obtain the good DERAMI-proof nature of the multilayer container obtained by carrying out the extension blow of the above-mentioned closed-end parison, it is important at the time of the above-mentioned injection molding to control crystallization of PES of parison and EVOH as much as possible. Uniform ductility is acquired by that cause and mold goods excellent in DERAMI-proof nature, transparency, and a configuration can be obtained. In order to control crystallization of PES of parison, and EVOH, it is desirable to carry out a die temperature within the limits of 0 degree C - 70 degrees C, it is more desirable to make it within the limits which is 5 degrees C - 50 degrees C, and it is still more desirable to make it within the limits which is 10-30 degrees C. The appearance of parison is spoiled by dew condensation of metal mold as a die temperature is less than 0 degree C, and good mold goods are not obtained. Moreover, it becomes difficult to obtain the mold goods by which size enlargement was carried out to the meant form when a die temperature exceeded 70 degrees C and the DERAMI-proof nature of the mold goods which crystallization of PES of parison and EVOH will be promoted, and uniform ductility is not acquired, but are obtained by carrying out extension blow molding fell. Furthermore, transparency is spoiled by crystallization of PES.

[0085] It is desirable that 2-5mm and an EVOH layer are 10-500 micrometers in total by the total thickness about the thickness of parison.

[0086] In this way, after it is sent to an extension blow process after the obtained multilayer parison was reheated by 75-150 degrees C with heating elements, such as a direct or block heater and an infrared heater, in the hot condition, and increasing a stretch 1 to 5 times in the length direction, it is blown 1 to 4 times by a compressed air etc., and one shaft or the multilayer polyester extension blow container by which biaxial stretching was carried out is obtained for a PES resin

layer and an EVOH resin layer. In this case, if the temperature at the time of multilayer parison heating is too high, since it will become easy to crystallize polyester, an extension blow container milks and an appearance is spoiled. Moreover, since generating of DERAMI of an extension blow container increases, it is not desirable. On the other hand, if the temperature at the time of multilayer parison heating is too low, KUREZU arises in polyester, and since it becomes a pearl tone, transparency will be spoiled. For this reason, the temperature of the multilayer parison at the time of heating has desirable 85-140 degrees C, is more desirable, and is still more desirable. [ of 95-120 degrees C ] [ of 90 degrees C - 130 degrees C ]

[0087] Generally the total thickness of the container drum section of the multilayer container in this invention is 100 micrometers - 3mm, and is properly used according to an application. Moreover, as for the sum total thickness of the EVOH layer at this time, it is desirable that it is within the limits of 2-200 micrometers, and it is more desirable that it is within the limits which is 5-100 micrometers.

[0088] Moreover, as for the limiting viscosity IVa of the polyester resin of a layers of the multilayer container of this invention, it is desirable that it is 0.60 - 0.90 dl/g from points, such as a mechanical strength of mold goods, an appearance, and productivity at the time of mold-goods manufacture. When limiting viscosity IVa is less than 0.60 dl/g, not only the reinforcement of mold goods falls, but crystallization by heating tends to advance at the time of parison shaping or blow molding, an extension stacking tendency falls as a result, poor extension occurs or the transparency of the obtained bottle gets worse. IVa is 0.65 or more dl/g more suitably, and is 0.70 or more dl/g still more suitably. On the other hand, when limiting viscosity IVa is larger than 0.90 dl/g, melt viscosity becomes high too much and shaping of the parison by injection molding becomes impossible. Furthermore, the extension unevenness of resin is produced in mold goods at the time of an extension blow, and it becomes easy to produce the problem on shaping of spoiling an appearance remarkably. IVa is 0.85 or less dl/g more suitably. In addition, since it is the limiting viscosity of the polyester which constitutes a layers of a multilayer container, if it takes into consideration being accompanied by the fall of some limiting viscosity in case the above-mentioned limiting viscosity IVa carries out melting shaping, it is desirable [ the limiting viscosity ] to use the thing of the larger limiting viscosity a little as a raw material polyester chip than the above-mentioned range.

[0089] As for the end carboxyl group concentration calcium of the polyester resin of a layers of the multilayer container of this invention, it is desirable from points, such as the melting stability of polyester resin, coloring prevention, and prevention of the surface dry area in an extrusion-molding article, that it is 40micro less than Eq/g, and it is more desirable that it is 30micro less than Eq/g. When the end carboxyl group concentration of polyester resin exceeds g in 40micro Eq /, the thermal stability at the time of melting falls, the molecular weight fall of polyester resin becomes remarkable, and, moreover, the coloring in mold goods tends to become remarkable. In addition, since it is the limiting viscosity of the polyester which constitutes a layers of a multilayer container, if it takes into consideration being accompanied by the rise of some end carboxyl group concentration in case the above-mentioned end carboxyl group concentration calcium carries out melting shaping, it is desirable [ the concentration ] to use the thing of the end carboxyl group concentration [ a little ] lower than the above-mentioned range as a raw material polyester chip.

[0090] As for the oligomer (cyclic trimer of ethylene terephthalate) content CTa of the polyester resin of a layers of the multilayer container of this invention, it is desirable that it is 2 or less % of the weight. When dirt, such as metal mold by adhesion of oligomer, decreases by this and the appearance of mold goods can be spoiled, washing strokes, such as metal mold, are excluded and the productivity of mold goods improves. As for the viewpoint of dirt reduction, such as metal mold, to the oligomer content CTa, it is more desirable that it is 1.5 or less % of the weight, and it is still more desirable that it is 1.0 or less % of the weight. In addition, since it is the oligomer content of the polyester which constitutes a layers of a multilayer container, if it takes into consideration being accompanied by the rise of some oligomer content in case the above-mentioned oligomer content CTa carries out melting shaping, it is desirable [ the content ] to use the thing of the oligomer content [ a little ] lower than the above-mentioned range as a raw material polyester chip.

[0091] The consistency Da (g/cm3) of the thermoplastic polyester layer of the container drum section of the multilayer container in this invention is following type (12):1.35 <=Da<=1.37. (12)

It is desirable that it is satisfied. When the consistency Da of a thermoplastic polyester layer is less than [ 1.35g //cm ] three, extension is inadequate, and when leading to a strong fall, contraction tends to become large at the time of a hot philharmonic and heating for sterilization processing. Da is three or more 1.353 g/cm more suitably, and is three or more 1.355 g/cm still more suitably. On the other hand, when exceeding 1.37 g/cm3, it is in the inclination which generating of DERAMI in a multilayer container increases. Da is three or less 1.367 g/cm more suitably, and is three or less 1.365 g/cm still more suitably.

[0092] As for the consistency Db of EVOH of b layers in the multilayer container of this invention, it is desirable that it

is 1.11 dl/g - 1.20 dl/g. When a consistency Db is less than 1.11 dl/g, sufficient gas barrier property is not obtained. It is 1.12 or more dl/g preferably, and they are 1.13 dl/g more preferably. On the other hand, when a consistency Db exceeds 1.20 dl/g, generating of DERAMI increases. It is 1.19 or less dl/g preferably, and they are 1.18 or less dl/g more preferably.

[0093] As for internal Hayes in the container drum section of the multilayer container of this invention measured by the approach described below, it is desirable that it is 5% or less. When internal Hayes is 5% or more, the appearance of a multilayer container is spoiled. As for internal Hayes, it is more desirable that it is 4% or less, and it is still more desirable that it is 3% or less.

[0094] Moreover, this invention persons found out that generating of DERAMI was greatly related to the molecular structure of the front face of the EVOH layer in the interface of a polyester layer (a layers) and an EVOH layer (b layers) to the surprising thing. That is, when many ester groups exist in the interface of b layers, generating of DERAMI can be controlled notably.

[0095] That is, in the multilayer container of this invention, when the interface of the thermoplastic polyester layer (a layers) and ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers) which contacted directly in the container drum section is exfoliated and X-ray-photoelectron-spectroscopy measurement (XPS) of a b layer front face is performed, it is important to satisfy the following formula (3).

$$0.015 \leq PC/(PA+PB+PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

However, PA expresses the area of the peak (peak A) of the maximum reinforcement among the peaks corresponding to the binding energy of C1 s-electron, and PB expresses the area of the peak (peak B) which appears in 1.1-1.8eV high energy side from Peak A, and PC expresses further the area of the peak (peak C) which appears in 3.6-4.3eV high energy side from Peak A.

[0096] The inside of the peak on XPS measurement of a b layer interface, and corresponding to the binding energy of C1 s-electron, What an oxygen atom adjoins [ the peak B which appears in 1.1-1.8eV high energy side from the peak (peak A) of the maximum reinforcement ] among the carbon atoms of a principal chain, That is, the peak C which belongs to the carbon atom of the principal chain which the hydroxyl group or the acetoxy radical has combined, and appears in 3.6-4.3eV high energy side from Peak A belongs to the carbon atom of an ester group, and the other carbon atom belongs to Peak A. Therefore, the peak area (respectively PA, PB, and PC) corresponding to each peak expresses the relative amount of each belonging carbon atom, and the above-mentioned formula (3) is equivalent to the rate of the carbon atom originating in the ester group to the total carbon atom in the exfoliation interface of b layers. The peak area (respectively PA, PB, and PC) corresponding to each peak is calculated in an approach given in an example.

[0097] Generating of DERAMI becomes remarkable when the value of the above-mentioned formula (3) is less than 0.015. On the other hand, when the value of the above-mentioned formula (3) exceeds 0.3, gas barrier nature falls. From a viewpoint of gas barrier nature, 0.25 or less are desirable and 0.2 or less are more desirable.

[0098] For example, as for the EVOH resin used in the example 1, an ethylene content is 44-mol % and whenever [ saponification ] is 97%. Therefore, when the whole is homogeneous, the rate of the carbon atom of the ester group origin to a total carbon atom is called for with 0.008 by count. However, the ester group exists in the EVOH front face when exfoliating EVOH of a co-injection extension blow molding container and the interface of polyester which were acquired in the example 1 at a 0.023 thing rate. Namely, the ester group is condensed by one about 4 times the concentration of this in the front face of an EVOH layer.

[0099] Thus, although the reason an ester group is unevenly distributed in a front face is not necessarily clear, in case it contacts in the state of polyester and melting and injection molding is carried out, an ester group with high polyester and compatibility is presumed to be what is condensed by the front face. Consequently, polyester and a functional group with high compatibility are condensed by the EVOH front face, and what has controlled the DERAMI incidence rate is presumed.

[0100] The multilayer container which consists of polyester resin obtained as mentioned above and EVOH resin, especially a co-injection extension blow multilayer container do not have an adhesive resin layer, but \*\* can also prevent DERAMI between the layers by the impact, and is excellent in transparency and gas barrier nature. This container is suitable for saving various contents over a long period of time, and useful as containers, such as various drinks, such as a carbonated drink, Biel, and wine, food, and cosmetics.

[0101]

[Example] Although examples, such as an example, explain this invention concretely below, thereby, this invention is not limited at all. In the following examples, analysis and evaluation were performed as follows.

[0102] (1) Content of each structural unit in polyester : the content of each structural unit in polyester was measured with 1 H-NMR (nuclear magnetic resonance) spectrum (it measures with "JNM-GX-500 mold" by JEOL Co., Ltd.) of

the polyester which used deuteration trifluoroacetic acid as the solvent.

[0103] (2) Limiting viscosity of polyester (IVa) : the sample was started from the polyester layer of a multilayer container drum section, and it measured at 30 degrees C among the same weight mixed solvent of a phenol and tetrachloroethane using the Ubbelohde viscometer (made in a wood factory "HRK-3 mold").

[0104] (3) The glass transition temperature (TG<sub>a</sub>) and the melting point (T<sub>Ma</sub>) of polyester : start a sample from the polyester layer of a multilayer container drum section, and it is JIS. It applies to K7121 correspondingly. By the differential-thermal-analysis method (DSC) After having made it the temperature of 30 degrees C the condition for 100-degree-C/in temperature fall rate after holding a sample for 5 minutes in temperature of 280 degrees C using differential scanning calorimeter (DSC) RDC220 made from SEIKO Electronic industry /SSC5200H mold, and holding for 5 more minutes, it measured the condition for programming-rate/of 10 degrees C. However, an indium and lead were used for proofreading of temperature. Moreover, the melting point further as used in the field of [ the point as used in the field of this invention transferring / glass / says the midpoint glass transition temperature (T<sub>mg</sub>) as used in the field of said JIS, and ] this invention says the fusion peak temperature (T<sub>pm</sub>) as used in the field of said JIS.

[0105] (4) End carboxyl group concentration of polyester (calcium) : it dissolved in benzyl alcohol 10ml which heated the 0.2g polyester cut down from the polyester layer of a multilayer container drum section at 215 degrees C, chloroform 10ml was added after the dissolution, and it titrated using the benzyl alcohol solution of caustic alkali of sodium.

[0106] (5) Oligomer (cyclic trimer) content of polyester (CT<sub>a</sub>) : polyester 100mg started from the polyester layer of a multilayer container drum section was dissolved in chloroform / 3, and 3-hexafluoro-2-propanol (volume ratios 1/1) 2ml, and chloroform 8ml was added and diluted further. [ 1, 1, 3 and 3 ] The acetonitrile was added and filtrate after re-depositing a polymer component and filtering it was obtained so that the volume of a solution might be set to 100ml at this. About this filtrate, using the high performance chromatography (a column, ODS-II made from KEMUKO) which makes an eluate a 75 volume % acetonitrile water solution, quantitative analysis by ultraviolet, the visible absorbance, and the refractive index was carried out, and it asked for the content (% of the weight) of the cyclic trimer of ethylene terephthalate.

[0107] (6) Whenever [ ethylene content / in EVOH /, and saponification ] : whenever [ ethylene content / in EVOH / and saponification ] was measured with 1 H-NMR (nuclear magnetic resonance) spectrum (it measures with "JNM-GX-500 mold" by JEOL Co., Ltd.) of EVOH which used deuteration dimethyl sulfoxide as the solvent.

[0108] (7) The melting point of EVOH (T<sub>Mb</sub>) : start a sample from the polyester layer of a multilayer container drum section, and it is JIS. It applies to K7121 correspondingly. By the differential-thermal-analysis method (DSC) After having made it the temperature of 30 degrees C the condition for 100-degree-C/in temperature fall rate after holding a sample for 5 minutes in temperature of 240 degrees C using differential scanning calorimeter (DSC) RDC220 made from SEIKO Electronic industry /SSC5200H mold, and holding for 5 more minutes, it measured the condition for programming-rate/of 10 degrees C. However, an indium and lead were used for proofreading of temperature. Moreover, the melting point as used in the field of this invention says the fusion peak temperature (T<sub>pm</sub>) as used in the field of said JIS.

[0109] (8) The melt index of EVOH (MI<sub>b</sub>) : it measured using the melt indexer L244 (treasure industrial incorporated company make). After filling up the cylinder with a bore [ of 9.55mm ], and a die length of 162mm with the EVOH chip and specifically fusing it at 190 degrees C, to fused EVOH, by the plunger with a weight [ of 2160g ], and a diameter of 9.48mm, the load was applied equally, the exit velocity (g / 10 minutes) of EVOH extruded from the orifice of 2.1mm of diameters prepared in the center of a cylinder was measured, and this was made into the melt index.

[0110] (9) Phosphoric-acid root content : the phosphoric-acid root content was obtained as a phosphoric-acid ion (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) content according to the approach shown below. Dried EVOH10g made into a sample was supplied to the hydrochloric-acid water solution of the centinormal at 50ml, and it agitated at 95 degrees C for 6 hours. Quantitative analysis of the water solution after churning was carried out using ion chromatography, and the phosphoric-acid ion content was obtained. CIS-A23 by Yokogawa Electric Corp. was used for the column, and the eluate was used as the water solution containing the sodium carbonate of 2.5mM(s), and the sodium hydrogencarbonate of 1.0mM(s). In addition, the calibration curve produced in the phosphoric-acid water solution on the occasion of the quantum was used.

[0111] (10) The content of Na, K, and Mg ion : desiccation chip 10g made into a sample was supplied to 50ml of hydrochloric-acid water solutions of the centinormal, and it agitated at 95 degrees C for 6 hours. Quantitative analysis of the water solution after churning was carried out using ion chromatography, and the quantum of the amount of Na ion, K ion, and Mg ion was carried out. ICS-C25 by YOKOGAWA ELECTRIC CORP. was used for the column, and the eluate was used as the water solution containing the tartaric acid of 5.0mM(s), and the 2,6-pyridine dicarboxylic acid of 1.0mM(s). In addition, the calibration curve created in a sodium chloride, potassium chloride, and a magnesium chloride

water solution on the occasion of the quantum, respectively was used. In this way, the amount of the alkali-metal salt in a desiccation chip and an alkaline-earth-metal salt was obtained from the amount of obtained Na ion, K ion, and Mg ion in the amount of metal conversion.

[0112] (11) The consistency of EVOH (Db) : the EVOH layer of a multilayer container drum section was started in 0.5cmx0.5cm magnitude, and it measured using 25-degree C n-hexane / carbon-tetrachloride density gradient tubing.

[0113] (12) The consistency of polyester (Da) : the polyester layer of a multilayer container drum section was started in 0.5cmx0.5cm magnitude, and it measured using 25-degree C n-hexane / carbon-tetrachloride density gradient tubing.

[0114] (13) The DERAMI incidence rate of a multilayer container : after being respectively filled up with water for [ every ] as contents and sealing with the bottom of ordinary pressure 100 bottles obtained with shaping, the bottle drum section was leveled from height of 50cm, and natural fall was carried out once so that the corner of a base might hit in the center of a bottle drum section on the base of a die-length a triangle of 20cm with the include angle of 90 degrees. From the number of the bottle which produced DERAMI to the following formula: [(number of bottle which produced DERAMI) /100] x100 (%)

since -- the DERAMI incidence rate was computed.

[0115] (14) The Hayes value of a multilayer container (haze value) : it is ASTM about four places which quadrisectioned the obtained center of a bottle drum section on the periphery. According to D 1003-61, the internal Hayes value in each part was measured using POIKKU integrating-sphere type light transmission and all beam-of-light reflectometers ("HR-100 mold" by Murakami Color Research Laboratory), the average value was taken, and it considered as the Hayes value (haze value) of a bottle.

[0116] (15) The amount of oxygen transparency of a multilayer container : after carrying out temperature-and-humidity adjustment at 20 degree-C-65%RH with the gestalt of the obtained bottle, the amount of oxygen transparency per container (ml/container and day-atm) was measured with the amount measuring device of oxygen transparency (modern control company make, OX-TRAN-10/50A).

[0117] (16) XPS measurement of the EVOH layer front face in a container drum section : when the interface of the polyester layer (a layers) in a container drum section and an EVOH layer (b layers) was exfoliated, X-ray-photoelectron-spectroscopy measurement (XPS) of the EVOH layer front face of \*\* was performed using "AXIS-HSi" by Shimadzu. Measurement fixed the sample, and performed qualitative analysis of all elements by Wide Scan (0-1100eV) measurement at first, then carried out peak addition (Narrow Scan) of each element for a total of 30 minutes. By the 1x10 to 7 Pa pressure, it carried out under conditions of 15kv-8mA, using Kalpha of Mg as a source of excitation.

[0118] Since the peak (it considers as Peak A) which is a peak of the maximum reinforcement among the peaks equivalent to the binding energy of C1 s-electron appeared near 285eV, it asked for each peak area (respectively PA, PB, and PC) of the peak C which appears in 3.6-4.3eV high energy side from the peak B which appears in 1.1-1.8eV high energy side from Peak A and Peak A on the basis of the peak top, and Peak A. It faced computing area and carried out to curvilinear approximation at the background correction in waveform separation using 100% of GAUSHAN curvilinear approximation, using the linear method. The value of PC/(PA+PB+PC) was computed from the values PA, PB, and PC of each obtained peak area.

[0119] (17) Melting press forming of the part light transmission spectrum polyester resin of polyester resin was carried out at 280 degrees C, and the sheet with a thickness of 300 micrometers was obtained. The part light transmission spectrum was measured with the Shimadzu make, and ultraviolet and a visible spectrophotometer "UV-2100" using this sheet.

[0120] Example 1 thermoplastic-polyester resin used what was manufactured in the following way.

(1) The slurry which consists of the terephthalic-acid 100.000 weight section and the ethylene glycol 44.830 weight section was built, and the diacid-ized germanium 0.010 weight section, the phosphorous acid 0.010 weight section, and the tetraethylammonium hydroxide 0.010 weight section were added to this. This slurry is heated in temperature of 250 degrees C under pressurization (absolute-pressure 2.5 kg/cm<sup>2</sup>). The esterification reaction was performed and the low-grade polymer was manufactured until the rate of esterification became 95%. Then, melt polycondensation of the aforementioned low-grade polymer was carried out for the obtained low-grade polymer at the temperature of 270 degrees C to the bottom of reduced pressure of 1mmHg, and the polyester of limiting viscosity 0.50 dl/g was made to generate. After it extruded the obtained polyester in the shape of a strand from the nozzle and it carried out water cooling, it cut and was made the cylindrical pellet (the diameter of about 2.5mm, die length of about 2.5mm). Subsequently, at 160 degrees C, predrying was performed for 5 hours, the pellet of the obtained polyester was crystallized, and the polyester prepolymer was obtained.

[0121] (2) When the content of each structural unit of the obtained polyester prepolymer was measured by NMR, the

content of the terephthalic-acid unit in polyester, an ethylene glycol unit, and the diethylene-glycol unit that carried out the byproduction was 1.1-mol % 48.9-mol% 50.0-mol%, respectively. Moreover, when end carboxyl group concentration and the melting point were measured by the above-mentioned approach, they were 38micro Eq [ g ] /and 253 degrees C, respectively. Subsequently, at 160 degrees C, predrying was performed for 5 hours and the obtained polyester prepolymer was crystallized.

[0122] (3) The polyester resin by which macromolecule quantification of the line was carried out [ prepolymer / which was crystallized / polyester ] in solid state polymerization at 220 degrees C for 10 hours at the bottom of reduced pressure of 0.1mmHg using rolling type vacuum solid-state-polymerization equipment was obtained.

[0123] (4) When the content of each structural unit of the polyester resin obtained above (3) was measured by NMR, the content of the terephthalic-acid unit in polyester, an ethylene glycol unit, and a diethylene-glycol unit was 1.1-mol % 48.9-mol% 50.0-mol%, respectively. Moreover, limiting viscosity, the melting point, glass-transition-temperature TG<sub>a</sub>, end carboxyl group concentration, and cyclic trimer content were 0.83 dl/g, 252 degrees C, 80 degrees C, 22micro Eq [ g ] /, and 0.32 % of the weight, respectively. The part light transmission spectrum of the sheet which consists of obtained polyester resin is shown in drawing 7.

[0124] Moreover, as EVOH resin, EVOH with a melting point of 154 degrees C was used 97.0% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 5.3g / 10 minutes. [ of 44 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 80 ppm, 75 ppm, 31 ppm, and 20 ppm, respectively. Although the DSC chart of EVOH resin is shown in drawing 1, it has the single fusion peak.

[0125] The co-injection extension blow molding machine (50ASB-mold [ HT ] 750ml two-piece picking) by Nissei ASB was used using these resin, coinjection molding was performed at 260 degrees C of hot runner block sections which the PES side catapult temperature of 290 degrees C, the EVOH side catapult temperature of 220 degrees C, and PES and EVOH join, the injection metal mold core temperature of 15 degrees C, and the injection metal mold mold cavity temperature of 15 degrees C, and two-sort the parison of three layers of PES/EVOH/PES was fabricated. Then, the skin temperature of parison was heated at 105 degrees C, extension blow molding was performed, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES200micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES70micrometer and whose number is three was obtained.

[0126] PES of the outer layer of the drum section of the obtained bottle and a inner layer is taken out, and the result of having measured a consistency Da, limiting viscosity IVa, the melting point TM<sub>a</sub>, the end carboxyl group concentration calcium, and the cyclic trimer content CT<sub>a</sub> is shown in Table 1. Moreover, EVOH of the drum section of the obtained bottle is taken out and the result of having measured the melting point TM<sub>b</sub> and a consistency Db is shown in Table 2. The XPS measurement chart of an EVOH layer front face is shown in drawing 4. The surface ratio of each peak was PA:PB:PC=65.69:32.01:2.30, and the value of PC/(PA+PB+PC) was 0.0230. Furthermore, the result of having measured Hayes of the DERAMI incidence rate of a bottle and the drum section of a bottle and the amount of oxygen transparency of a bottle is shown in Table 4 using the obtained bottle.

[0127] Moreover, in order to check the thermal stability of EVOH, the above-mentioned resin is used. Use the above-mentioned co-injection extension blow molding machine, and at the PES side catapult temperature of 290 degrees C, the EVOH side catapult temperature of 220 degrees C, and 260 degrees C of hot runner block sections which PES and EVOH join For 30 minutes, after carrying out stagnation maintenance of PES and the EVOH, coinjection molding was performed at the injection metal mold core temperature of 15 degrees C, and the injection metal mold mold cavity temperature of 15 degrees C, and two-sort the parison of three layers of PES/EVOH/PES was fabricated. Although the obtained parison wore yellow faintly, there is no gel object and it had the good appearance.

[0128] When manufacturing example 2 thermoplastic-polyester resin, it manufactured by performing a polymerization like the above-mentioned example 1 except having replaced with the terephthalic-acid 100.000 weight section, and having used the terephthalic-acid 96.000 weight section and the isophthalic acid 4.000 weight section as the raw material, and having replaced with diacid-ized germanium, and having used the antimony-trioxide 0.035 weight section. The content of the terephthalic-acid unit in polyester, an isophthalic acid unit, an ethylene glycol unit, and a diethylene-glycol unit was 48.0-mol % and 2.0-mol % and 48.8-mol % and 1.2-mol %, respectively, and limiting viscosity, the melting point, glass-transition-temperature TG<sub>a</sub>, end carboxyl group concentration, and cyclic trimer content were 0.85 dl/g, 248 degrees C, 79 degrees C, 23micro Eq [ g ] /, and 0.30 % of the weight, respectively.

[0129] In this way, using the obtained thermoplastic polyester resin and the same EVOH resin as an example 1, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES205micrometer, middle class EVOH19micrometer, and outer

layer PES70micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0130] When manufacturing example 3 thermoplastic-polyester resin, the 1 and 4-cyclohexane dimethanol 3.700 weight section was added to the raw material, and it manufactured by performing a polymerization like the above-mentioned example 1 except having replaced with diacid-ized germanium and having carried out antimony-trioxide 0.035 weight section use. The content of the terephthalic-acid unit in polyester, 1, 4-cyclohexane dimethanol, an ethylene glycol unit, and a diethylene-glycol unit was 48.1-mol % and 1.9-mol % and 48.7-mol % and 1.3-mol %, respectively, and limiting viscosity, the melting point, glass-transition-temperature TG<sub>a</sub>, end carboxyl group concentration, and cyclic trimer content were 0.85 dl/g, 244 degrees C, 81 degrees C, 26micro Eq [ g ] /, and 0.29 % of the weight, respectively.

[0131] In this way, using the obtained thermoplastic polyester resin and the same EVOH resin as an example 1, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES201micrometer, middle class EVOH19micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0132] When manufacturing example 4 thermoplastic-polyester resin, it manufactured by performing a polymerization like the above-mentioned example 1 except having replaced with the terephthalic-acid 100.000 weight section, having used the terephthalic-acid 97.000 weight section and 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acid 4.200 weight section as the raw material, and having replaced with diacid-ized germanium and having carried out antimony-trioxide 0.035 weight section use. The content of the terephthalic-acid unit in polyester, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid unit, an ethylene glycol unit, and a diethylene-glycol unit was 48.4-mol % and 1.6-mol % and 48.8-mol % and 1.2-mol %, respectively, and limiting viscosity, the melting point, glass-transition-temperature TG<sub>a</sub>, end carboxyl group concentration, and cyclic trimer content were 0.82 dl/g, 247 degrees C, 83 degrees C, 21micro Eq [ g ] /, and 0.29 % of the weight, respectively. The part light transmission spectrum of the sheet which consists of obtained polyester resin is shown in drawing 8 . It turns out that the permeability of an ultraviolet-rays (200-400nm) field is falling, and it has the good ultraviolet-rays cutoff engine performance as compared with the part light transmission spectrum of the polyester resin of the example 1 which does not copolymerize naphthalene dicarboxylic acid.

[0133] In this way, using the obtained thermoplastic polyester resin and the same EVOH resin as an example 1, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES206micrometer, middle class EVOH22micrometer, and outer layer PES67micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0134] Example 5 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 162 degrees C 96.5% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 1.6g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 38 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 100 ppm, 50 ppm, 50 ppm, and 30 ppm, respectively.

[0135] Using the above-mentioned thermoplastics and EVOH, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES202micrometer, middle class EVOH19micrometer, and outer layer PES68micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0136] Moreover, in order to check the thermal stability of EVOH, the above-mentioned thermoplastics and EVOH are used like an example 1. Use the above-mentioned co-injection extension blow molding machine, and at the PES side catapult temperature of 290 degrees C, the EVOH side catapult temperature of 220 degrees C, and 260 degrees C of hot runner block sections which PES and EVOH join For 30 minutes, after carrying out stagnation maintenance of PES and the EVOH, coinjection molding was performed at the injection metal mold core temperature of 15 degrees C, and the injection metal mold mold cavity temperature of 15 degrees C, and two-sort the parison of three layers of PES/EVOH/PES was fabricated. Although the obtained parison wore yellow slightly, there is no gel object and it had the good appearance.

[0137] Example 6 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 172 degrees C 97.0% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 1.2g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 32 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 90 ppm, 70 ppm, 50 ppm, and 55 ppm, respectively.

[0138] Using the above-mentioned thermoplastics and EVOH, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES202micrometer, middle class EVOH21micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0139] Moreover, in order to check the thermal stability of EVOH, the above-mentioned thermoplastics and EVOH are used like an example 1. Use the above-mentioned co-injection extension blow molding machine, and at the PES side catapult temperature of 290 degrees C, the EVOH side catapult temperature of 220 degrees C, and 260 degrees C of hot runner block sections which PES and EVOH join For 30 minutes, after carrying out stagnation maintenance of PES and the EVOH, coinjection molding was performed at the injection metal mold core temperature of 15 degrees C, and the injection metal mold mold cavity temperature of 15 degrees C, and two-sort the parison of three layers of PES/EVOH/PES was fabricated. The obtained parison wears yellow a little and the gel object was observed slightly.

[0140] Example 7 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 153 degrees C 97.0% and vinyltrimetoxysilane 0.05 mol% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (Mlb;190-degree-C-2160g load) 1.7g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 44 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 80 ppm, 80 ppm, 40 ppm, and 60 ppm, respectively.

[0141] Using the above-mentioned thermoplastics and EVOH, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES200micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0142] Example 8 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 163 degrees C 97.0% and vinyltrimetoxysilane 0.02 mol% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (Mlb;190-degree-C-2160g load) 5.0g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 38 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 100 ppm, 75 ppm, 45 ppm, and 55 ppm, respectively.

[0143] Using the above-mentioned thermoplastics and EVOH, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES204micrometer, middle class EVOH18micrometer, and outer layer PES67micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0144] Example 9 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 161 degrees C 96.5% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for 230 ppm [ of boric acids ] (boron element conversion), and melt index (Mlb;190-degree-C-2160g load) 1.8g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 38 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 90 ppm, 70 ppm, 45 ppm, and 50 ppm, respectively.

[0145] Using the above-mentioned thermoplastics and EVOH, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES201micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES70micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0146] Example 10 thermoplastic-polyester resin uses the resin used in the above-mentioned example 1. As EVOH resin % whenever [ ethylene content (ETb1) saponification / of 44 mols ] (SDb1) 99.8%, Melt index (1; 190 degree-C-2160g load of Mlb(s)) 5.5g / 10 minutes, EVOH100 weight with a melting point of 166 degrees C section and ethylene content (ETb2) % of 44 mols, Whenever [ saponification ] (SDb2) 97.0% and melt index (2; 190 degree-C-2160g load of Mlb(s)) 5.3g / 10 minutes, After carrying out the dryblend of the EVOH100 weight section with a melting point of 154 degrees C and pelletizing at 200 degrees C with 20mmphi twin screw extruder, the EVOH constituent which dried under 80-degree-C 16-hour reduced pressure was used. It was 5.2g / 10 minutes, and the melting point was 161 degrees C, and when the melt index (Mlb;190-degree-C-2160g load) of this EVOH constituent measured a phosphoric-acid root content and Na and K, and Mg ion content, they were 100 ppm, 80 ppm, 50 ppm, and 50 ppm, respectively. Although the DSC chart of an EVOH constituent is shown in drawing 2, it has the single fusion peak.

[0147] Using the above-mentioned thermoplastics and an EVOH constituent, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is

inner layer PES203micrometer, middle class EVOH18micrometer, and outer layer PES67micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4. The XPS measurement chart of an EVOH layer front face is shown in drawing X. The surface ratio of each peak was PA:PB:PC=68.09:30.27:1.63, and the value of PC/(PA+PB+PC) was 0.0163.

[0148] Example 11 thermoplastic-polyester resin uses the resin used in the above-mentioned example 1. As EVOH resin % whenever [ ethylene content (ETb1) saponification / of 38 mols ] (SDb1) 99.8%, Melt index (1; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.6g / 10 minutes, EVOH100 weight with a melting point of 177 degrees C section and ethylene content (ETb2) % of 38 mols, Whenever [ saponification ] (SDb2) 96.5% and melt index (2; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.6g / 10 minutes, After carrying out the dryblend of the EVOH100 weight section with a melting point of 162 degrees C and pelletizing at 200 degrees C with 20mmphi twin screw extruder, the EVOH constituent which dried under 80-degree-C 16-hour reduced pressure was used. It was 1.4g / 10 minutes, and the melting point was 166 degrees C (single fusion peak), and when the melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) of this EVOH constituent measured a phosphoric-acid root content and Na and K, and Mg ion content, they were 95 ppm, 75 ppm, 50 ppm, and 55 ppm, respectively.

[0149] Using the above-mentioned thermoplastics and an EVOH constituent, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES201micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0150] Example 12 thermoplastic-polyester resin uses the resin used in the above-mentioned example 1. As EVOH resin % whenever [ ethylene content (ETb1) saponification / of 32 mols ] (SDb1) 99.8%, Melt index (1; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.2g / 10 minutes, EVOH100 weight with a melting point of 183 degrees C section and ethylene content (ETb2) % of 32 mols, Whenever [ saponification ] (SDb2) 97.0% and melt index (2; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.2g / 10 minutes, After carrying out the dryblend of the EVOH100 weight section with a melting point of 172 degrees C and pelletizing at 200 degrees C with 20mmphi twin screw extruder, the EVOH constituent which dried under 80-degree-C 16-hour reduced pressure was used. It was 1.1g / 10 minutes, and the melting point was 177 degrees C (single fusion peak), and when the melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) of this EVOH constituent measured a phosphoric-acid root content and Na and K, and Mg ion content, they were 90 ppm, 75 ppm, 45 ppm, and 45 ppm, respectively.

[0151] Using the above-mentioned thermoplastics and an EVOH constituent, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES200micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES70micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0152] Example 13 thermoplastic-polyester resin uses the resin used in the above-mentioned example 1. As EVOH resin % whenever [ ethylene content (ETb1) saponification / of 44 mols ] (SDb1) 99.7%, Vinyltrimetoxysilane 0.05 mol % and melt index (1; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.8g / 10 minutes, EVOH100 weight with a melting point of 165 degrees C section and ethylene content (ETb2) % of 44 mols, Whenever [ saponification ] (SDb2) 97.0%, vinyltrimetoxysilane 0.05 mol %, After carrying out the dryblend of the EVOH100 weight section with a melting point of 153 degrees C and pelletizing at 200 degrees C with 20mmphi twin screw extruder for melt index (2; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.7g / 10 minutes, the EVOH constituent which dried under 80-degree-C 16-hour reduced pressure was used. It was 1.6g / 10 minutes, and the melting point was 157 degrees C (single fusion peak), and when the melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) of this EVOH constituent measured a phosphoric-acid root content and Na and K, and Mg ion content, they were 90 ppm, 90 ppm, 60 ppm, and 50 ppm, respectively.

[0153] Using the above-mentioned thermoplastics and an EVOH constituent, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES203micrometer, middle class EVOH19micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0154] Example 14 thermoplastic-polyester resin uses the resin used in the above-mentioned example 1. As EVOH resin % whenever [ ethylene content (ETb1) saponification / of 38 mols ] (SDb1) 99.8%, 230 ppm (boron element conversion) of boric acids, melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 1.6g / 10 minutes, EVOH100 weight with a melting point of 176 degrees C section and ethylene content (ETb2) % of 38 mols, Whenever [ saponification ] (SDb2) 96.5%, 230 ppm (boron element conversion) of boric acids, After carrying out the dryblend of the EVOH100 weight

section with a melting point of 161 degrees C and pelletizing at 200 degrees C with 20mmphi twin screw extruder for melt index (2; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.8g / 10 minutes, the EVOH constituent which dried under 80-degree-C 16-hour reduced pressure was used. It was 1.6g / 10 minutes, and the melting point was 165 degrees C (single fusion peak), and when the melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) of this EVOH constituent measured a phosphoric-acid root content and Na and K, and Mg ion content, they were 95 ppm, 90 ppm, 55 ppm, and 50 ppm, respectively.

[0155] Using the above-mentioned thermoplastics and an EVOH constituent, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES201micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0156] Example of comparison 1 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 166 degrees C 99.8% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 5.5g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 44 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 75 ppm, 75 ppm, 30 ppm, and 20 ppm, respectively.

[0157] It fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES201micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES70micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4. The XPS measurement chart of an EVOH layer front face is shown in drawing 6 . The surface ratio of each peak was PA:PB:PC=65.22:33.54:1.24, and the value of PC/(PA+PB+PC) was 0.0124.

[0158] Example of comparison 2 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 141 degrees C 94.8% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 6.8g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 52 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 80 ppm, 75 ppm, 35 ppm, and 25 ppm, respectively.

[0159] It fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES197micrometer, middle class EVOH16micrometer, and outer layer PES73micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0160] Example of comparison 3 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 159 degrees C 99.7% and vinyltrimetoxysilane 0.02 mol% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 6.4g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 48 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 100 ppm, 80 ppm, 45 ppm, and 60 ppm, respectively.

[0161] Using the above-mentioned thermoplastics and EVOH, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES204micrometer, middle class EVOH17micrometer, and outer layer PES67micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0162] Example of comparison 4 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 155 degrees C 99.4% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 14.4g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 48 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm, and 20 ppm, respectively.

[0163] It fabricated by the same approach as the above-mentioned example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES205micrometer, middle class EVOH6micrometer, and outer layer PES75micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0164] Example of comparison 5 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 177 degrees C 99.8% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 1.6g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 38 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 80 ppm,

60 ppm, 45 ppm, and 50 ppm, respectively.

[0165] It fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES202micrometer, middle class EVOH19micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0166] Example of comparison 6 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 183 degrees C 99.8% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 1.2g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 32 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 70 ppm, 55 ppm, 50 ppm, and 55 ppm, respectively.

[0167] It fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES200micrometer, middle class EVOH20micrometer, and outer layer PES70micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0168] Example of comparison 7 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 188 degrees C 96.5% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 1.1g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 20 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 80 ppm, 70 ppm, 60 ppm, and 55 ppm, respectively.

[0169] It fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES203micrometer, middle class EVOH17micrometer, and outer layer PES68micrometer and whose number is three was obtained. Many gel objects were generated in the obtained bottle. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0170] Example of comparison 8 thermoplastic-polyester resin used EVOH with a melting point of 136 degrees C 90.0% whenever [ ethylene content (ETb) % and saponification ] (SDb) as EVOH resin for melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) 5.3g / 10 minutes, using the resin used in the above-mentioned example 1. [ of 44 mols ] When the phosphoric-acid root content of this EVOH and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 90 ppm, 50 ppm, 55 ppm, and 40 ppm, respectively.

[0171] It fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES204micrometer, middle class EVOH17micrometer, and outer layer PES67micrometer and whose number is three was obtained. Many gel objects were generated in the obtained bottle. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0172] Example of comparison 9 thermoplastic-polyester resin uses the resin used in the above-mentioned example 1. As EVOH resin % whenever [ ethylene content (ETb1) saponification / of 32 mols ] (SDb1) 99.8%, Melt index (1; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 1.6g / 10 minutes, EVOH100 weight with a melting point of 183 degrees C section and ethylene content (ETb2) % of 80 mols, Whenever [ saponification ] (SDb2) 90.0% and melt index (2; 190 degree-C-2160g load of MIb(s)) 38g / 10 minutes, After carrying out the dryblend of the melting point and the 109-degree C EVOH20 weight section and pelletizing at 200 degrees C with 20mmphi twin screw extruder, the EVOH constituent which dried under 80-degree-C 16-hour reduced pressure was used. When the melt index (MIb;190-degree-C-2160g load) of this EVOH constituent was observed for 2.6g / 10 minutes, as for the melting point, two peaks, 183 degrees C and 108 degrees C, were observed and a phosphoric-acid root content and Na and K, and Mg ion content were measured, they were 45 ppm, 40 ppm, 35 ppm, and 30 ppm, respectively. Although the DSC chart of an EVOH constituent is shown in drawing 3 , it has two fusion peaks.

[0173] Using the above-mentioned thermoplastics and an EVOH constituent, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES204micrometer, middle class EVOH19micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0174] Except having replaced with diacid-ized germanium and having used the antimony-trioxide 0.035 weight section as a polymerization catalyst at the time of manufacturing example of comparison 10 thermoplastic-polyester resin, the polymerization was performed like the above-mentioned example 1, and thermoplastic polyester was manufactured. In this way, the content of the terephthalic-acid unit in the obtained polyester, an ethylene glycol unit, and a diethylene-

glycol unit was 50.0-mol % and 48.7-mol % and 1.3-mol %, respectively, and limiting viscosity, the melting point, glass-transition-temperature TGa, end carboxyl group concentration, and cyclic trimer content were 0.82 dl/g, 253 degrees C, 80 degrees C, 24micro Eq [ g ] /, and 0.35 % of the weight, respectively.

[0175] In this way, using the obtained thermoplastic polyester resin and the same EVOH resin as an example 1, it fabricated by the same approach as an example 1, and the two-sort multilayer co-injection blow molding bottle whose average thickness in a drum section is inner layer PES201micrometer, middle class EVOH18micrometer, and outer layer PES69micrometer and whose number is three was obtained. The result of having analyzed the obtained bottle like the example 1 and having evaluated it is shown in Tables 1-4.

[0176]

[Table 1]

表1 熱可塑性ポリエスチル樹脂の分析・評価

	DEG 含有量	共重合成分 *1)	重合 触媒	極限粘度 IVa	密度 Da	ガラス転移点 TGa	融点 TMa	末端カルボ Ca	オリコマー CTa
	モル%	モル%		dl/g	g/cm <sup>3</sup>	°C	°C	μ等量/g	重量%
実施例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
実施例2	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
比較例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例1	1.3	—	Sb	0.79	1.370	80	253	29	0.42
参考例2	1.2	IPA 2.0	Sb	0.82	1.364	79	247	27	0.33
参考例3	1.3	CHDM 1.9	Sb	0.83	1.362	81	246	29	0.32
参考例4	1.2	NDC 1.6	Sb	0.78	1.363	83	246	25	0.32
参考例5	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.36
参考例6	1.1	—	Ge	0.80	1.389	80	253	27	0.37
参考例7	1.1	—	Ge	0.80	1.389	80	253	26	0.37
参考例8	1.1	—	Ge	0.80	1.389	80	253	26	0.37
参考例9	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.35
参考例10	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例11	1.1	—	Ge	0.80	1.389	80	253	26	0.37
参考例12	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.37
参考例13	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.38
参考例14	1.1	—	Ge	0.80	1.367	80	253	26	0.37
参考例15	1.1	—	Ge	0.80	1.368	80	253	25	0.36
参考例16	1.1	—	Ge	0.80	1.371	80	253	26	0.36
参考例17	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例18	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例19	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.36
参考例20	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
参考例21	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37

\*1) IPA: イソフタル酸 CHDM: シクロヘキサンジメタノール NDC: ナフタレンジカルボン酸

[0177]

[Table 2]

表2 EVOH樹脂の分析・評価

	エチレン含有量 ETb	ケン化度 SDb	メルトイデックス Mlb	密度 Db	融点 TMB
	モル%	%		g/10分	
実施例1	44	97.0	5.3	1.135	154
参考例1	44	97.0	5.3	1.135	154
参考例2	44	97.0	5.3	1.134	154
参考例3	44	97.0	5.3	1.134	154
参考例4	44	97.0	5.3	1.135	154
参考例5	38	96.5	1.6	1.162	162
参考例6	32	97	1.2	1.180	172
参考例7	44	97	1.7	1.133	153
参考例8	38	97	5.0	1.163	163
参考例9	38	96.5	1.8	1.160	161
比較例1	44	99.8	5.5	1.142	166
参考例14	52	94.8	6.8	1.103	141
参考例15	48	99.7	6.4	1.119	159
参考例16	48	99.4	14.4	1.120	155
参考例17	38	99.8	1.6	1.171	177
参考例18	32	99.8	1.2	1.190	183
参考例19	20	96.5	1.1	1.212	188
参考例20	44	90.0	5.3	1.108	136

[0178]  
[Table 3]

表3 EVOH樹脂組成物の分析・評価

	エチレン含有量 モル%	ケン化度 %	メルトイントラクス g/10分	融点 °C	メルトイントラクス g/10分	密度 g/cm <sup>3</sup>	融点 °C
実施例2	44	99.8	5.5	166	5.2	1.137	158
	44	97.0	5.3	154			(单一)
参考例10	38	99.8	1.6	177	1.4	1.165	166
	38	96.5	1.6	162			(单一)
参考例11	32	99.8	1.2	183	1.1	1.184	177
	32	97.0	1.2	172			(单一)
参考例12	44	99.7	1.8	165	1.6	1.135	157
	44	97.0	1.7	153			(单一)
参考例13	38	99.8	1.6	176	1.8	1.164	165
	38	96.5	1.8	161			(单一)
参考例21	32	99.8	1.6	183	2.6	1.138	183
	72	80.0	38	109			108

[0179]  
[Table 4]

表4 ボトル評価

	アミ発生率 %	ヘイス値 %	酸素透過量 *1)
実施例1	6	2.7	0.116
実施例2	5	2.8	0.101
比較例1	85	2.5	0.086
参考例1	8	4.2	0.124
参考例2	4	2.2	0.120
参考例3	2	2.0	0.120
参考例4	3	2.3	0.109
参考例5	4	2.5	0.098
参考例6	3	2.4	0.076
参考例7	5	2.6	0.108
参考例8	4	2.5	0.92
参考例9	6	2.5	0.93
参考例10	4	2.7	0.078
参考例11	3	2.7	0.065
参考例12	6	2.8	0.091
参考例13	5	2.6	0.072
参考例14	5	2.7	0.283
参考例15	14	2.9	0.113
参考例16	28	2.8	0.192
参考例17	83	3.2	0.063
参考例18	82	3.5	0.052
参考例19	76	3.3	0.271
参考例20	5	2.4	0.324
参考例21	45	10.3	0.203

\*1) ml/container·day·atm

[0180] It consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers), it is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak, and the following formula (1) and (2) are satisfied, and thermoplastic polyester uses an ethylene terephthalate component as a principal component, and the melting point TMa (degree C) is the following formula (14).;

$$25 \leq ETb \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq SDb \leq 99 \quad (2)$$

$$240 \leq TMa \leq 250 \quad (14)$$

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

With the co-injection extension blow molding container of the examples 2-4 to satisfy, the Hayes value is three or less, while excelling in DERAMI-proof nature, the DERAMI incidence rate of a bottle is 5% or less, it excels in transparency and the amount of oxygen transparency is 0.15 or less ml/container-day-atm further, and it turns out that it excels also in gas barrier nature.

[0181] Moreover, it consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers), it is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak, and the following formula (1) and (2) are satisfied.;

$25 \leq ETb \leq 48$  (1)

$92 \leq SDb \leq 99$  (2)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

thermoplastic polyester -- an ethylene terephthalate component -- a principal component -- carrying out -- a naphthalene dicarboxylic acid component -- all dicarboxylic acid components -- receiving -- 0.1-15-mol % -- it turns out that the Hayes value is three or less and it excels in transparency, and the amount of oxygen transparency is 0.15 or less ml/container-day-atm, and is further excellent also in gas barrier nature while the co-injection extension blow molding container of the example 4 to contain is 5% or less and the DERAMI incidence rate of a bottle is excellent in DERAMI-proof nature. Furthermore, the blow molding container which satisfies the above-mentioned requirements so that clearly, if drawing 7 is compared with drawing 8 has the good ultraviolet-rays cutoff engine performance.

[0182] Moreover, it consists of a thermoplastic polyester layer (a layers) and an ethylene-vinyl alcohol copolymerization body whorl (b layers), it is arranged and becomes so that a layers may contact both sides of b layers directly, and the crystal fusion peak in the differential scanning calorimeter (DSC) of an ethylene-vinylalcohol copolymer is a single peak, and the following formula (1) and (2) are satisfied.;

$25 \leq ETb \leq 48$  (1)

$92 \leq SDb \leq 99$  (2)

However, ETb; the ethylene content of an ethylene-vinylalcohol copolymer (mol %)

SDb; whenever [ saponification / of an ethylene-vinylalcohol copolymer ] (%)

The Hayes value is three or less, while excelling in DERAMI-proof nature, the DERAMI incidence rate of a bottle is 6% or less, it excels in transparency and the amount of oxygen transparency is 0.15 or less ml/container-day-atm further, and in the example 1 which comes to carry out a polymerization by thermoplastic polyester making a germanium compound a catalyst, and 5-14, it turns out that it excels also in gas barrier nature.

[0183] In the examples 1-10 of a comparison with which neither of the above-mentioned requirements is filled, effectiveness of the invention in this application cannot be done so to these. That is, in the case (examples 1, 3, 4, 5, and 6 of a comparison) where SDb exceeds 99% whenever [ saponification / of EVOH ], it will not be concerned with the height of the ethylene content, but a DERAMI incidence rate will exceed 10%. On the other hand, when SDb is less than 92% (example 8 of a comparison), while gas barrier property falls greatly, melting stability will get worse and a gel object will be generated in a moldings. moreover -- when ETb is too low (example 7 of a comparison), while gas barrier property falls greatly when the ethylene content ETb is too high (example 2 of a comparison), and a DERAMI incidence rate increases greatly -- melting stability -- getting worse -- therefore -- or -- gas barrier property also falls.

[0184] Moreover, whenever [ average ethylene content and average saponification ], as shown in the example 9 of a comparison, though the above-mentioned requirements are satisfied, when two sorts of EVOH(s) from which those values are greatly different are blended, two crystal fusion peaks in DSC appear. The purpose of the invention in this application of reducing a DERAMI incidence rate in this case will not be able to be attained, but transparency will also get worse to coincidence. On the other hand, when the difference of whenever [ ethylene content and saponification ] blends EVOH below constant value like examples 10-14, the crystal fusion peak in DSC turns into a single peak, and can do the effectiveness of this application so. In having two or more crystal fusion peaks, while two sorts of EVOH(s) are carrying out phase separation mutually and transparency gets worse as a result, what has had a bad influence also on DERAMI generating is presumed.

[0185] In addition, when the difference of whenever [ saponification ] blends two kinds of EVOH(s) which are 1 - 8% so that it may understand, if examples 10, 11, and 12 are compared with examples 1, 5, and 6, respectively, also unexpectedly a DERAMI incidence rate hardly increases, but an improvement of gas barrier property is attained, and it is especially useful.

[0186] Furthermore, as shown in the example 10 of a comparison, when the polymerization catalyst of thermoplastic polyester resin is Sb, it does not have a copolymerization component and the melting point does not satisfy the above-

mentioned requirements, it becomes what has an inadequate DERAMI incidence rate and an inadequate transparency improvement effect.

[0187]

[Effect of the Invention] Since impact-proof detachability is improved sharply and the co-injection extension blow multilayer container which consists of the thermoplastic polyester and EVOH of this invention is moreover excellent in gas barrier nature, such as oxygen or carbon dioxide gas, damp proofing, a smell retaining property, flavor barrier nature, and an appearance, it is useful as containers, such as a drink, food, and cosmetics.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

## [Drawing 1]

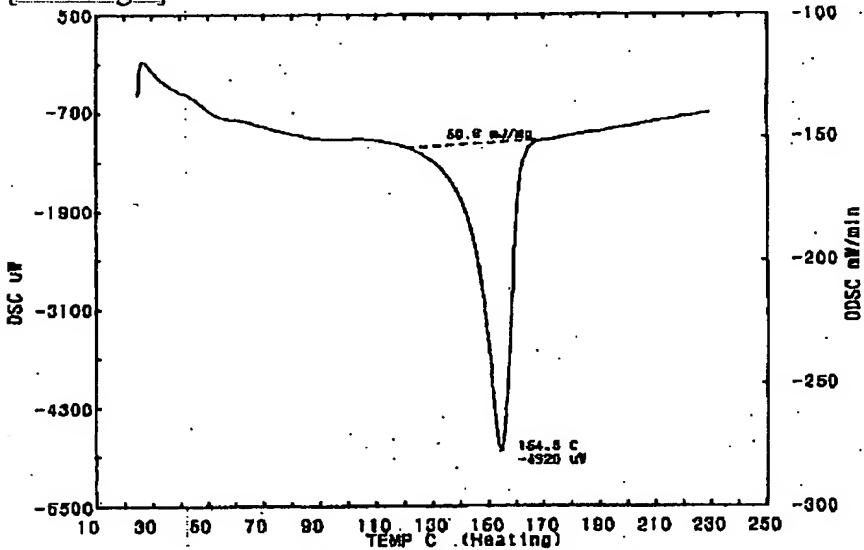


図1 実施例1で用いたEVOH樹脂のDSCチャート

## [Drawing 2]

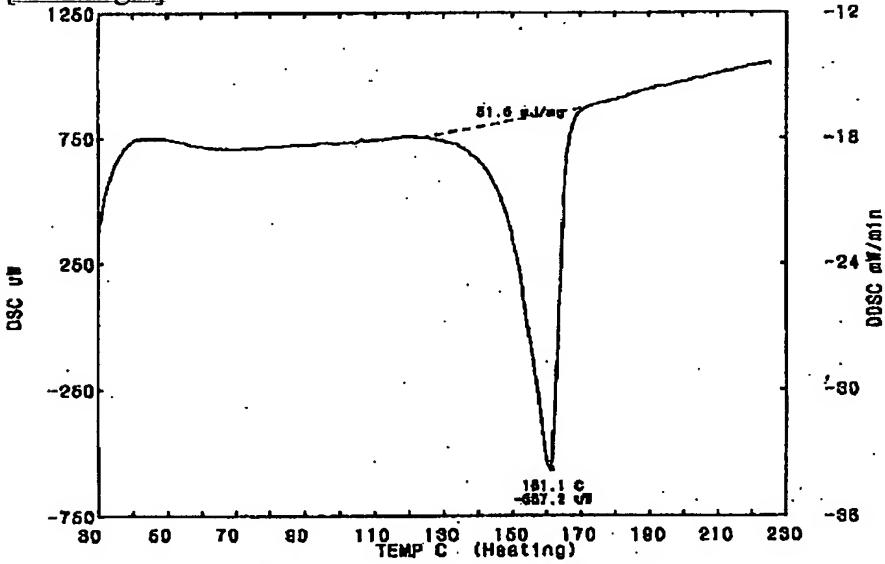


図2 実施例2で用いたEVOH樹脂のDSCチャート

## [Drawing 3]

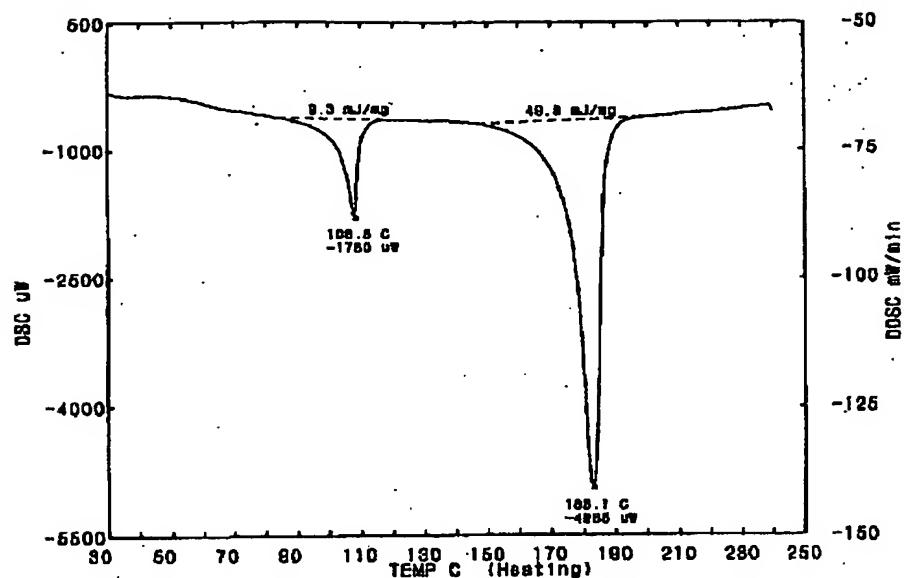


図3 参考例2.1で用いたEVOH膜成形のDSCチャート

## [Drawing 4]

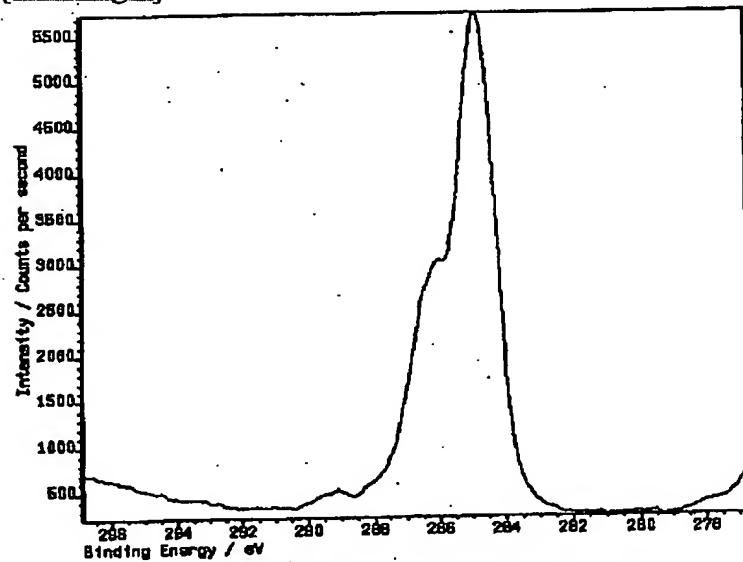


図4 実施例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

## [Drawing 5]

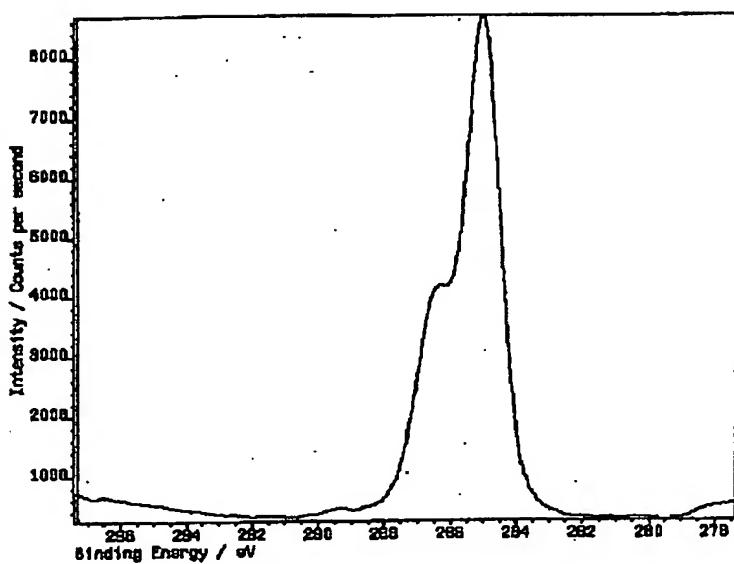


図6 実施例2で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定データ

[Drawing 6]

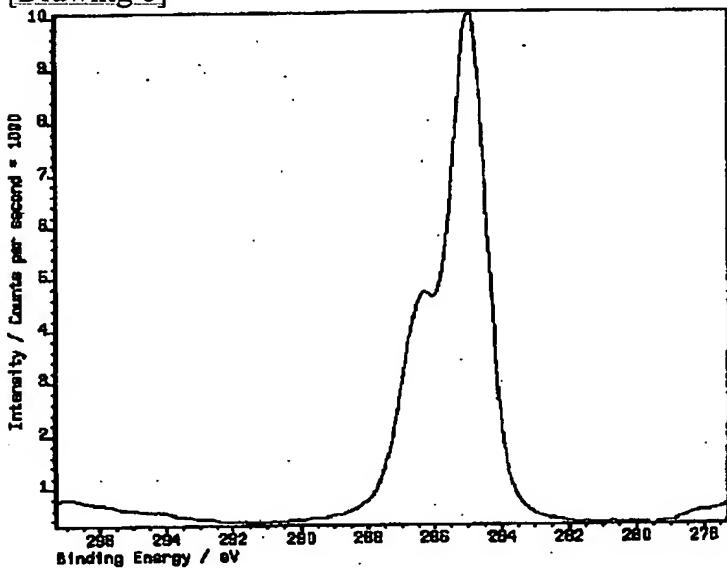


図6 比較例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定データ

[Drawing 7]

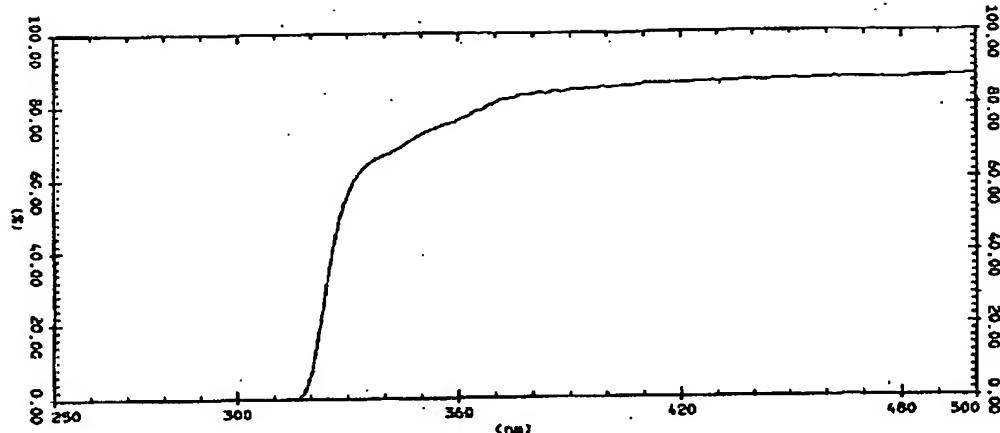


図7 実施例1で用いたポリエチレン樹脂からなるシートの分光透過スペクトル

[Drawing 8]

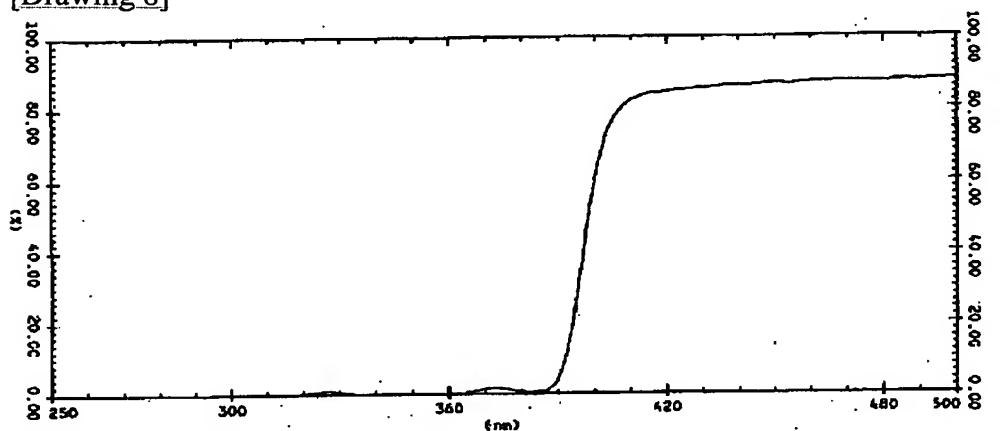


図8 参考例4で用いたポリエチレン樹脂からなるシートの分光透過スペクトル

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-348197

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
B 3 2 B 27/28  
B 2 9 C 49/08  
49/22  
B 3 2 B 27/36  
B 6 5 D 1/09

識別記号  
1 0 2

F I  
B 3 2 B 27/28  
B 2 9 C 49/08  
49/22  
B 3 2 B 27/36  
B 6 5 D 1/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-102354

(22)出願日 平成11年(1999)4月9日

(31)優先権主張番号 特願平10-97433

(32)優先日 平10(1998)4月9日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ  
岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 田井 伸二

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

(72)発明者 下 浩幸

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

(72)発明者 林 七歩才

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共射出延伸ブロー成形ポリエチレン容器

(57)【要約】

度 (%)

【課題】 衝撃剥離性が大幅に改善された熱可塑性ポリ  
エチレンおよびEVOHからなる共射出延伸ブロー多層  
容器を得ること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエチレン層 (a層) および  
エチレン-ビニルアルコール共重合体層 (b層) からなり、  
a層がb層の両面に直接接触するように配置されて  
なり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査  
熱量計 (DSC) での結晶融解ピークが単一ピークであ  
り、かつ下記式 (1) および (2) を満足し、熱可塑性  
ポリエチレンが、エチレンテレフタレート成分を主成分  
とし、かつその融点  $T_{M a}$  (°C) が下記式 (14) を満  
足する共射出延伸ブロー成形容器。

$$25 \leq E T_b \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq S D_b \leq 99 \quad (2)$$

$$240 \leq T_{M a} \leq 250 \quad (14)$$

但し、

$E T_b$  ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレ  
ン含有量 (モル%)

$S D_b$  ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層(b層)からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されたり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計(DSC)での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式(1)および(2)を満足し、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点T<sub>M</sub>a(℃)が下記式(14)を満足する共射出延伸ブロー成形容器。

$$2.5 \leq ET_b \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq SD_b \leq 9.9 \quad (2)$$

$$24.0 \leq TM_a \leq 25.0 \quad (14)$$

但し、

ET<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

SD<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度(%)

【請求項2】 熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層(b層)からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されたり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計(DSC)での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式(1)および(2)を満足し、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～1.5モル%含有する共射出延伸ブロー成形容器。

$$2.5 \leq ET_b \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq SD_b \leq 9.9 \quad (2)$$

但し、

ET<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

SD<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度(%)

【請求項3】 熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層(b層)からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されたり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計(DSC)での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式(1)および(2)を満足し、熱可塑性ポリエステルが、ゲルマニウム化合物を触媒として重合されてなる共射出延伸ブロー成形容器。

$$2.5 \leq ET_b \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq SD_b \leq 9.9 \quad (2)$$

但し、

ET<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

SD<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度(%)

【請求項4】 熱可塑性ポリエステルの固有粘度IV<sub>a</sub>(d<sub>1</sub>/g)が下記式(4)を満足し、かつエチレン-ビニルアルコール共重合体のメルトインデックスM<sub>I</sub><sub>b</sub>(g/10分(190℃, 216.0g荷重))が下記式(5)を満足する請求項1～3のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$0.60 \leq IV_a \leq 0.90 \quad (4)$$

$$0.1 \leq M_I b \leq 1.0 \quad (5)$$

【請求項5】 エチレン-ビニルアルコール共重合体が10 ビニルシラン化合物を0.0002～0.2モル%共重合してなる請求項1～4のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項6】 エチレン-ビニルアルコール共重合体がホウ素化合物をホウ素元素換算で20～2000ppm含有する請求項1～5のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項7】 容器胴部の熱可塑性ポリエステル層の密度D<sub>a</sub>(g/cm<sup>3</sup>)が下記式(12)を満足し、容器胴部のエチレン-ビニルアルコール共重合体層の密度D<sub>b</sub>(g/cm<sup>3</sup>)が下記式(13)を満足する請求項1～6に記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$1.35 \leq D_a \leq 1.37 \quad (12)$$

$$1.11 \leq D_b \leq 1.20 \quad (13)$$

【請求項8】 容器胴部のヘイズが5%以下である請求項1～7のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸素あるいは炭酸ガスなどのガスバリアー性、防湿性、保香性、フレーバーバリアー性および外観の良好な、飲料、食品、化粧品などの容器に用いられる耐衝撃剥離性を大幅に改善した共射出延伸ブロー多層容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 延伸ブロー成形法による熱可塑性ポリエステル(以下、PESと略記することがある)容器は、透明性、力学的特性、フレーバーバリアー性などの種々の性質に優れ、しかも成形品にした際に残留モノマーや有害添加物の溶出の心配が少なく、衛生性および安全性に優れていることから、幅広い分野で使用されている。しかし、ガスバリアー性に関しては必ずしも十分でないために飲料、食品などの保存は比較的短期間に限られていた。

【0003】 この欠点を改善するため、熱可塑性ポリエステルにガスバリアー性が良好なエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、EVOHと略記することがある)を組み合わせ、多層構造にする方法が種々提案されている。延伸ブローアーするに先立ちまずパリソンを形成するが、かかるパリソンを製造する手法としては共射出成形法、共押出し成形法、多段射出成形法等が採用され

る。これらの中で共射出成形法は装置が簡単であり、トリムなどのスクラップの発生も少なく、さらにEVOH層がPES層などで完全に覆われる構造とできることより、EVOH層とPES層などとの間に接着性樹脂（以下、Adと略記することがある）層がなくても大気圧による密着効果により外見上良好な多層容器になるなどの特長がある。

【0004】しかしながら、容器に飲料、食品などを充填し落下させるなどの衝撃を与えると、PES層とEVOH層との間に剥離（デラミネーション；以下デラミと略することがある）が生じやすく、外観上大きな問題点であった。そこで、Ad層を有する、PES/Ad/EVOH/Ad/PES（特開昭56-501040号）の構成、あるいはPES/Ad/EVOH/Ad/PE/S/Ad/EVOH/Ad/PES（特開昭50-135169号、特開昭61-152411号、特開昭61-152412号、特開昭61-259944号）などの構成の共射出成形容器が検討されてはいるが、設備が非常に複雑になり、かつ各層の厚みコントロールが困難な場合が多く、製造コストおよび生産性の面でAd層を有さない場合に比べ劣る状況にある。

【0005】また、EVOHに他の種類の樹脂をブレンドして、Ad層なしでも耐デラミ性を増す方法も検討されている。例えば特開平1-176554号公報にはポリアミドーエステル系熱可塑性樹脂を、特開平1-182023号公報には金属含有ポリエステル系熱可塑性樹脂を、特開平3-175032号公報には熱可塑性ポリウレタンを配合する方法が、それぞれ記載されている。しかしながら、EVOHに他の樹脂を配合したのでは、透明性が悪化し容器の外観を著しく損なってしまう。また配合することによるコストの上昇や、配合する樹脂によっては溶融安定性の悪化の問題も生じる。

【0006】EVOHにチタニウム塩、コバルト塩、マンガン塩、アンチモン塩およびゲルマニウム塩から選ばれる少なくとも一種の塩を配合することで、Ad層なしでも耐デラミ性を増す方法が、特開平3-175033号に記載されている。しかしながら、耐デラミ性の改善効果は充分ではなく、かかる金属塩を配合することでEVOHの溶融安定性も損なわれてしまう。

【0007】さらに、特開平1-204736号公報には、主成分となるEVOHに、少量成分としてよりエチレン含有量が大きく、けん化度が低く、融点が低く、かつメルトイインデックスの大きいEVOHを配合することで、Ad層なしでも耐デラミ性を増す方法が記載されている。しかしながら、該公報の実施例に記載されているように、エチレン含有量が30モル%以上も異なる2種のEVOHを配合したのでは透明性が悪化し、容器の外観を著しく損なってしまう。また配合することによるコスト上昇や、溶融安定性の悪化の問題も生じる。このことは、本願比較例9に示されている通りである。

## 【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリエステル樹脂とEVOH樹脂とを共射出成形して得たパリソング延伸プロー成形して製造される多層容器において、接着性樹脂層を有せずとも、衝撃による層間のデラミを防止することができ、透明性、ガスバリアー性に優れた多層容器を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリエス10テル樹脂からなる層がEVOH層の両面に直接接触するように配置されてなる構成の多層パリソング（プリフォーム）を共射出成形により製造し、該多層パリソングを延伸プロー成形して容器に製造するに際し、衝撃によるEVOH層とポリエステル樹脂層との層間デラミを防止するため、採用する樹脂の選択、あるいは成形加工条件等について鋭意検討をおこなった。

【0010】その結果、熱可塑性ポリエステル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが单一ピークであり、かつ下記式（1）および（2）を満足し、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点T<sub>M</sub>a（℃）が下記式（14）を満足する共射出延伸プロー成形容器が優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いたしました。

$$25 \leq E T b \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq S D b \leq 99 \quad (2)$$

$$240 \leq T M a \leq 250 \quad (14)$$

30 但し、

ETb；エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量（モル%）

SDb；エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度（%）

【0011】また、熱可塑性ポリエステル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが单一ピークであり、かつ下記式（1）および（2）を満足し、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～15モル%含有する共射出延伸プロー成形容器もまた、優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いたしました。

$$25 \leq E T b \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq S D b \leq 99 \quad (2)$$

但し、

ETb；エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量（モル%）

S D b ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度 (%)

【0012】また、熱可塑性ポリエステル層 (a層) およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層 (b層) からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計 (D S C) での結晶融解ピークが單一ピークであり、かつ下記式 (1) および (2) を満足し、熱可塑性ポリエステルが、ゲルマニウム化合物を触媒として重合されてなる共射出延伸プロー成形容器もまた、優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いたした。

$$2.5 \leq E T b \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq S D b \leq 9.9 \quad (2)$$

$$0.015 \leq P C / (P A + P B + P C) \leq 0.3 \quad (3)$$

但し、

P A ; C 1 s 電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最大強度のピーク (ピークA) の面積

P B ; ピークAより1.1~1.8 eV高エネルギー側に現れるピーク (ピークB) の面積

P C ; ピークAより3.6~4.3 eV高エネルギー側に現れるピーク (ピークC) の面積

【0014】このとき、熱可塑性ポリエステルの固有粘度 I V a ( $d_1/g$ ) が下記式 (4) を満足し、かつエチレン-ビニルアルコール共重合体のメルトイソインデックス M I b ( $g/10\text{分} (190^\circ\text{C}, 2160\text{g荷重})$ ) が下記式 (5) を満足することが好適である。

$$0.60 \leq I V a \leq 0.90 \quad (4)$$

$$0.1 \leq M I b \leq 1.0 \quad (5)$$

【0015】また、エチレン-ビニルアルコール共重合体が、2種類のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (b1, b2) の配合物からなり、その配合重量比 (b1/b2) が10/90~90/10であり、かつ下記式 (6) ~ (11) を満足することも好適である。

$$2.5 \leq E T b 1 \leq 4.8 \quad (6)$$

$$9.9 \leq S D b 1 \quad (7)$$

$$2.5 \leq E T b 2 \leq 4.8 \quad (8)$$

$$9.2 \leq S D b 2 \leq 9.9 \quad (9)$$

$$| E T b 2 - E T b 1 | \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (S D b 2 - S D b 1) \leq 8 \quad (11)$$

但し、

E T b 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b1) のエチレン含有量 (モル%)

S D b 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b1) のケン化度 (%)

E T b 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b2) のエチレン含有量 (モル%)

S D b 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b2) のケン化度 (%)

【0016】さらに、エチレン-ビニルアルコール共重合体がビニルシラン化合物を0.0002~0.2モル

50

但し、

E T b ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量 (モル%)

S D b ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度 (%)

【0013】さらに、熱可塑性ポリエステル層 (a層) およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層 (b層) からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、かつ容器胴部のa層とb層の界面を剥離したときのb層表面のX線光電子分光測定 (X P S)において、下記式 (3) を満足する共射出延伸プロー成形容器もまた、優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いたした。

$$0.015 \leq P C / (P A + P B + P C) \leq 0.3 \quad (3)$$

%共重合してなること、あるいはホウ素化合物をホウ素元素換算で20~2000 ppm含有することも好適である。

【0017】容器胴部の熱可塑性ポリエステル層の密度 D a ( $g/cm^3$ ) が下記式 (12) を満足し、容器胴部のエチレン-ビニルアルコール共重合体層の密度 D b ( $g/cm^3$ ) が下記式 (13) を満足することも好適である。。

$$1.35 \leq D a \leq 1.37 \quad (12)$$

$$1.11 \leq D b \leq 1.20 \quad (13)$$

【0018】また、容器胴部のヘイズが5%以下である共射出延伸プロー成形容器が好適である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の多層容器は、熱可塑性ポリエステル層 (a層) およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層 (b層) から構成される。

【0020】本発明の熱可塑性ポリエステル層 (a層) に使用されるポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸またはそれらのアルキルエステルとジオールを主成分とする縮合重合体が用いられるが、特に本発明の目的を達成するには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂が好ましい。本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂では、一般に、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合 (モル%) が、ポリエステルを構成する全構造単位の合計モル数に対して、70モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上であるのがより好ましい。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位とエチレングリコール単位の合計割合が70モル%未満であると共に重合ポリエステルが非晶性になるため、延伸容器に加熱充填 (ホットフィル) した場合の収縮が大きく耐熱性に劣る上、強度も低下してしまう。また、樹脂内に含有されるオリゴマーを低減するために行われる固相重合時に、樹脂の軟化による膠着が生じやすく、また生産も困難になる。

【0021】そして、本発明のa層に使用されるポリエ

ステル樹脂は、必要に応じてテレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の2官能化合物単位を、加工性、強度、耐熱性などを大幅に損なわない範囲で共重合することができる。その割合（モル%）としては、ポリエステル（A）を構成する全構造単位の合計モル数に対して、30モル%以下であるのが好ましく、20モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。含有させることのできる好ましい2官能化合物単位としてはジカルボン酸単位、ジオール単位およびヒドロキシカルボン酸単位から選ばれる少なくとも1種の2官能化合物単位が挙げられ、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の2官能化合物単位であれば、脂肪族の2官能化合物単位、脂環式の2官能化合物単位、芳香族の2官能化合物単位のうちのいずれでもよい。

【0022】その場合の、脂肪族の2官能化合物単位の例としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；10-ヒドロキシオクタデカン酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジエチレングリコールなどの脂肪族ジオールなどから誘導される2価の構造単位を挙げることができる。脂肪族の2官能化合物単位が、ネオペンチルグリコール単位である場合は、共重合ポリエステルの製造が容易であり、しかも本発明の多層容器の耐熱性が低下しないため好ましい。

【0023】また、脂環式の2官能化合物単位の例としては、シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、トリシクロデカシカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；ヒドロキシメチルシクロヘキサンカルボン酸、ヒドロキシメチルノルボルネンカルボン酸、ヒドロキシメチルトリシクロデカンカルボン酸などの脂環式ヒドロキシカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；シクロヘキサンジメタノール、ノルボルネンジメタノール、トリシクロデカシジメタノールなどの脂環式ジオールなどから誘導される2価の構造単位を挙げることができる。脂環式の2官能化合物単位が、シクロヘキサンジメタノール単位またはシクロヘキサンジカルボン酸単位である場合は、共重合ポリエステルの製造が容易であり、しかも本発明の多層容器の落下強度を大きなものとすることができ、また透明性をより一層良好にすることができます。

【0024】ところで、上記におけるシクロヘキサンジメタノール単位とは、1, 2-シクロヘキサンジメタノール単位、1, 3-シクロヘキサンジメタノール単位および1, 4-シクロヘキサンジメタノール単位から選ば

れる少なくとも1種の2価の単位をいう。また、上記におけるシクロヘキサンジカルボン酸単位とは、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸単位、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸単位および1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸単位から選ばれる少なくとも1種の2価の単位をいう。上記脂環式の2官能化合物単位のうちでも、入手の容易性、共重合ポリエステルおよびそれから得られる成形品の落下強度が一層優れたものになるという点から、1, 4-シクロヘキサンジメタノール単位または1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸単位がより好ましい。

【0025】また、芳香族の2官能化合物単位としては、芳香族ジカルボン酸単位、芳香族ヒドロキシカルボン酸単位または芳香族ジオール単位のいずれであってもよい。芳香族の2官能化合物単位の例としては、イソフタル酸、フタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸などのテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体；ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシトルイル酸、ヒドロキシナフト酸、3-(ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体；ビスフェノール系化合物、ヒドロキノン系化合物などの芳香族ジオールなどから誘導される2価の単位を挙げることができる。

【0026】2官能化合物単位が芳香族ジカルボン酸単位である場合は、イソフタル酸単位、フタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位および4, 4'-ビフェニルジカルボン酸単位の少なくとも1種である場合は、共重合ポリエステルの製造が容易であり、またモノマーコストが低く、好ましい。

【0027】特にイソフタル酸は、得られた共重合ポリエステルを用いた場合、良好な製品を得ることのできる製造条件が広く成形性に優れるため、不良品率が低いという利点を有する。また、結晶化速度の抑制による成形品の白化を防止できる点からも好ましい。

【0028】また、ナフタレンジカルボン酸は、ガラス転移温度が上昇し、得られた容器の耐熱性が向上する点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸を共重合したポリエステルは紫外線を吸収することができるので、内容物が紫外線による劣化を生じやすいものである場合に特に有用である。共射出延伸ブロー成形容器において、内容物を紫外線から保護すること目的とする場合、熱可塑性ポリエステルが、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1~15モル%の範囲内で含有することが好ましく、1.0~10モ

ル%の範囲内で含有することが更に好ましい。ナフタレンジカルボン酸としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が、共重合ポリエステルの製造が容易であり、またモノマーコストが低く、好ましい。

【0029】また、芳香族2官能化合物単位として、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2-[4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニル]-2-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、{4-[2-ヒドロキシエトキシ]エトキシ}フェニル)-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、1-[4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル)-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニル]シクロヘキサン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-2, 3, 5, 6-テトラプロモフェニル]プロパン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]ベンゼンなどから誘導されるジオール単位を挙げることができる。上記ジオール単位のうちでも、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン単位、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン単位、または1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンからなるジオール単位を有するポリエステル樹脂は、製造が容易であり、しかも溶融安定性に優れ、成形品の色調および耐衝撃性が良好である点から好ましい。

【0030】そして、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、上記2官能化合物単位のうちの1種または2種以上を2官能化合物単位として有することができる。

【0031】ところで、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂の製造中にエチレングリコール成分の2量物であるジエチレングリコールが少量副生して生成するポリエステル樹脂中にジエチレングリコール単位が少量含まれてくるが、ポリエステル樹脂中にジエチレングリコール単位が多く含まれると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下して、耐熱性の低下や着色などの問題を生じ、該ポリエステル樹脂から得られるボトルなどの成形品の耐熱性、強度、色調が不良になるので、ポリエステル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割合を極力低減しておくのがよい。前記理由から、ポリエステル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割

合をポリエステル樹脂の全構造単位の合計モル数に基づいて3モル%未満にしておくのが好ましく、2モル%以下にしておくのがより好ましい。

【0032】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は必要に応じて、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の多官能化合物単位を共重合することができる。好ましい多官能化合物単位はカルボキシリ基、ヒドロキシリ基またはそれらのエステル形成性基を3個以上有する多官能化合物の少なくとも1種から誘導される多官能化合物単位であり、多官能化合物単位の割合は、本発明のポリエステル樹脂におけるポリエステルの全構造単位の合計モル数に基づいて0.5モル%以下の範囲が好ましい。

【0033】多官能化合物単位としては、カルボキシリ基、ヒドロキシリ基およびそれらのエステル形成性基から選ばれる1種または2種以上の基を3個以上有する多官能化合物から誘導される単位であれば特に制限されず、多官能化合物単位を誘導するための多官能化合物は、カルボキシリ基のみを3個以上有する多官能化合物であっても、ヒドロキシリ基のみを3個以上有する多官能化合物であっても、またはカルボキシリ基とヒドロキシリ基を合計で3個以上有する多官能化合物であってもよい。

【0034】多官能化合物単位の好ましい例としては、トリメシン酸、トリメリット酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸などの芳香族ポリカルボン酸；1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸などの脂肪族ポリカルボン酸；1, 3, 5-トリヒドロキシベ

ンゼンなどの芳香族ポリアルコール；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、1, 3, 5-シクロヘキサントリオールなどの脂肪族または脂環式のポリアルコール；4-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシイソフタル酸、2, 3-ジヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、プロトカテク酸、没食子酸、2, 4-ジヒドロキシフェニル酢酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸；酒石酸、リンゴ酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸；これらのエス

テル形成性誘導体から誘導される多官能化合物単位を挙げができる。本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、多官能化合物単位として、上記多官能化合物単位の1種のみを有していてもまたは2種以上を有していてもよい。

【0035】上記うちでも、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、多官能化合物単位としてトリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールから誘導される多官能化合物単位の1種または2種以上を有しているのが、ポリエステルの製造の容易性および製造コストの点

から好ましい。

【0036】さらに、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂においては、多官能化合物単位を含有する場合、モノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエステル形成性誘導体などの单官能化合物のうち少なくとも1種から誘導される单官能化合物単位を任意単位として必要に応じて有していることができる。

【0037】单官能化合物単位を含有させる場合は、ポリエステル樹脂の全構造単位の合計モル数に基づいて单官能化合物単位を5モル%以下の割合（2種以上の单官能化合物単位を有する場合はその合計割合）とすると、ゲルの発生などを低減できる場合が多いので好ましく、单官能化合物単位の割合を1モル%以下とするのがより好ましい。单官能化合物単位の割合が5モル%を超えるとポリエステル樹脂を製造する際の溶融重合時および固相重合時の重合速度が遅くなつて、ポリエステル樹脂の生産性が低下するので好ましくない。

【0038】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂では、单官能化合物単位は、封止化合物単位として機能し、ポリエステル樹脂における分子鎖末端基または分岐鎖末端基の封止を行い、ポリエステル樹脂における過度の架橋およびゲルの発生を防止する。单官能化合物単位は、モノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエステル形成性誘導体の少なくとも1種から誘導される単位であるのが好ましく、特に制限されない。

【0039】单官能化合物単位の好ましい例としては、安息香酸、o-メトキシ安息香酸、m-メトキシ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、o-メチル安息香酸、m-メチル安息香酸、p-メチル安息香酸、2, 3-ジメチル安息香酸、2, 4-ジメチル安息香酸、2, 5-ジメチル安息香酸、2, 6-ジメチル安息香酸、3, 4-ジメチル安息香酸、3, 5-ジメチル安息香酸、2, 4, 6-トリメチル安息香酸、2, 4, 6-トリメトキシ安息香酸、3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸、1-ナフト工酸、2-ナフト工酸、2-ビフェニルカルボン酸、1-ナフタレン酢酸、2-ナフタレン酢酸などの芳香族モノカルボン酸；n-オクタン酸、n-ノナン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などの脂肪族モノカルボン酸；前記のモノカルボン酸のエステル形成性誘導体；ベンジルアルコール、2, 5-ジメチルベンジルアルコール、2-フェネチルアルコール、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトールなどの芳香族モノアルコール；ペンタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリテトラメチレングリコールモノアルキルエーテル、オレイルアルコール、シクロドデカノールなどの脂肪族または脂環式のモノアルコールなどの单官能化合物から誘導される単位を挙げることができる。本発明におけるポリエステ

ル樹脂は、单官能化合物単位として、上記单官能化合物単位の1種のみを有しても、または2種以上を有していてよい。そのうちでも、单官能化合物単位として、安息香酸、2, 4, 6-トリメトキシ安息香酸、2-ナフト工酸、ステアリン酸およびステアリルアルコールから選ばれる单官能化合物の1種または2種以上から誘導される単位を有する場合が、ポリエステルの製造の容易性および製造コストの点から好ましい。

【0040】また成形性の観点からは、熱可塑性ポリエ10ステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点TM<sub>a</sub>(℃)が下記式(14)を満足することが好ましい。

$$240 \leq TM_a \leq 250 \quad (14)$$

融点TM<sub>a</sub>が250℃を超える場合には、ポリエステル樹脂の結晶化速度が速いため、射出成形時あるいはプロ一成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して賦形性が悪化したり、得られたボトルに白化が生じたりしやすくなる。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。融点TM<sub>a</sub>はより好適には248℃以下である。一方、融点TM<sub>a</sub>が240℃未満の場合には、多層容器の耐熱性が低下する。またポリエステル樹脂の結晶性も必要以上に低下するため、延伸配向性が低下して強度も低下する。さらに、融点が低下することで固相重合温度も低くせざるを得ず、反応速度の低下に由来する生産性の低下の問題も生じる。融点TM<sub>a</sub>はより好適には242℃以上であり、最適には244℃以上である。

【0041】かかる融点を有するポリエステル樹脂を得るには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂に適当な量の共重合成分を共重合させればよい。具体的にはポリエステルを構成する全構成単位の合計モル数に対して、1～6モル%の共重合成分を含んでいることが好ましい。より好適には1.5～5モル%であり、最適には2～4モル%である。製造時に副生するジエチレングリコールの共重合量を考慮した上で、他の共重合单量体を加えて上記範囲の共重合量の樹脂を得ることができる。他の共重合单量体としては、特に限定されるものではなく、前述の各種の单量体を用いることができるが、中でもネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好適なものとして挙げられる。

【0042】また、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、そのガラス転移温度TG<sub>a</sub>が60℃以上であるのが好ましく、得られる成形品の収縮を防止する点からは、ガラス転移温度TG<sub>a</sub>が70℃以上であるのがより好ましい。ポリエステル樹脂のガラス転移温度TG<sub>a</sub>が60℃未満の場合は、成形品、特に延伸プロー成形品を金型から取り出した後に、成形品に残存応力の緩和

に伴う収縮が生じて成形品の外観を損なうことがある。

【0043】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は下記の製法により製造することができる。

【0044】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂のうちでも好適なものとして挙げられるエチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステルは、テレタル酸もしくはそのエステル形成性誘導体よりなるジカルボン酸成分、エチレングリコールよりなるジオール成分、および必要に応じて上記例示した2官能化合物成分、多官能成分、単官能成分から主としてなる反応原料を用いて製造される。

【0045】この際、(全ジオール成分) : (全ジカルボン酸成分) のモル比が1. 1 : 1 ~ 2. 5 : 1 になるようにするのが好ましい。

【0046】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は上記反応原料をエステル化反応またはエステル交換反応させた後、それを溶融重縮合させて製造する。また、必要に応じて、溶融重縮合により得られたポリエステルを用い、さらに固相重合を行ってよい。

【0047】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂を製造する際のエステル化反応またはエステル交換反応は、絶対圧で約5 kg/cm<sup>2</sup>以下の加圧下または常圧下に、180 ~ 300℃の温度で、生成する水またはアルコールを留去させながら行うとよい。

【0048】エステル化反応の場合には無触媒でよいが、エステル交換反応を行なう際には、エステル交換触媒として、カルシウム、マンガン、マグネシウム、亜鉛、チタン、ナトリウム、およびリチウム化合物等の1種以上を用いるのがよい。特に、透明性の観点からマンガン、マグネシウム、またはチタン化合物が好ましい。

【0049】続いて、必要に応じて重縮合触媒、着色防止剤などの添加剤を添加した後、5 mmHg以下の減圧下に、200 ~ 300℃の温度で、所望の粘度のポリエステルが得られるまで溶融重縮合を行ってポリエステルを形成させる。溶融重縮合に用いる反応器は槽型のバッチ式重縮合装置、2軸回転式の横型反応器からなる連続式重縮合装置等を用いて行なうことができる。

【0050】溶融重縮合により得られるポリエステルの極限粘度は、ポリエステルの取り扱い性などの点から、0. 40 ~ 0. 90 dL/gの範囲内であることが好ましく、さらに0. 45 ~ 0. 80 dL/gの範囲内であるのが好ましい。溶融重縮合により得られるポリエステルの極限粘度が0. 40 dL/g未満であると、ポリエステルを反応器から取り出す際に、溶融粘度が低すぎ、ストランド状もしくはシート状などの形状で押し出し難くなる上、ペレット状に均一に裁断することが困難となる。また、ポリエステル樹脂を固相重合により、高分子量化する際に長時間を要し、生産性の低下に繋がる。一方、極限粘度が0. 90 dL/gを超えると逆に溶融粘度が高すぎるため、反応器からポリエステルを取り出す

ことが困難となる上、ポリエステルの熱劣化による着色が生じる。

【0051】上記溶融重縮合反応において重縮合触媒を使用する場合は、ポリエステルの製造に通常用いられているものを使用することができ、例えば、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラn-ブトキシドなどのゲルマニウム化合物；テトラメトキシタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどのチタン化合物；ジ-n-ブチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテートなどの錫化合物などを挙げることができ、これらの触媒化合物は単独で使用しても2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの重合触媒のうち、得られるポリエステルの色調が良好となることからはゲルマニウム化合物が好ましく、触媒コストの面からはアンチモン化合物が好ましい。ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウムが特に好ましく、アンチモン化合物としては三酸化アンチモンが得に好ましい。重縮合触媒を用いる場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて0. 02 ~ 0. 8重量%の範囲内の量であるのが好ましい。

【0052】また、成形性の観点からはアンチモン化合物よりもゲルマニウム化合物を採用することが好ましい。すなわち、一般にアンチモン化合物を用いて重合したポリエステルの結晶化速度はゲルマニウム化合物を用いて重合したポリエステルよりも速いため、射出成形時あるいはプレー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して賦形性が悪化したり、得られたボトルに白化が生じたりしやすくなる。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。したがって、副生するジエチレングリコール以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを用いる場合には、他の共重合成分で少量変性されたポリエチレンテレフタレートを用いるときに比べて結晶化速度が速いため、特に触媒の選択が重要であり、ゲルマニウム化合物を用いることが好ましい。

【0053】また、着色防止剤を使用する場合は、例えば、亜リン酸、リン酸、トリメチルfosファイト、トリフェニルfosファイト、トリデシルfosファイト、トリメチルfosフェート、トリデシルfosフェート、トリフェニルfosフェートなどのリン化合物を用いることができ、これらのリン化合物は単独で使用してもまたは2種以上を併用してもよい。上記リン化合物からなる着色防止剤を使用する場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて0. 001 ~ 0. 5重量%の範囲内であるのが好ましい。また、ポリエステルの熱分解による黄変を抑制するために、ジカルボン酸成分の重量に基づいて0. 001 ~ 0. 5重量%，より好ましくは0.

0.5～0.3重量%のコバルト化合物、例えば酢酸コバルトなどを添加してもよい。

【0054】さらに、ポリエステルの製造時にはジエチレングリコールが副生するが、ポリエステルにジエチレングリコール単位が多く含まれるとポリエステルのガラス転移温度が低下し、それに伴って耐熱性の低下や着色などが起こり、それから得られる成形品の耐熱性、強度、色調などが不良なものとなる場合がある。したがって、上記エステル化反応、エステル交換反応および／または溶融重縮合反応を、ジカルボン酸成分の合計重量に對して0.001～0.5重量%のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド；トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の有機アミンなどのジエチレングリコールの副生抑制剤の存在下に行うと、ポリエステル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割合を低減させることができるので好ましい。

【0055】次いで、上記溶融重縮合反応により得られるポリエステルをストランド状、シート状などの形状で押出し、冷却後、ストランドカッターやシートカッター等により裁断し、円柱状、楕円柱状、球状、円盤状、ダイス状などの形状のペレットを製造する。ポリエステルの取り出し時の冷却に際しては、水槽を用いた水冷法、冷却ドラムを用いる方法、空冷による方法などが挙げられる。

【0056】こうして得られたポリエステルは、120℃～180℃の温度範囲で加熱乾燥し、結晶化をさせてから、成形あるいは固相重合に供することが好ましい。結晶化処理を施したポリエステル樹脂の結晶融解熱量は10J/g以上であることが好ましく、20J/g以上であることがより好ましい。結晶化処理を施して得られるポリエステル樹脂の結晶融解熱量は10J/g未満であると、固相重合時および成形前の樹脂乾燥時にペレットの膠着が生じる場合がある。

【0057】さらに、必要に応じて、固相重合により重合度を高めてからポリエステル樹脂として用いることができる。固相重合を施すことにより、樹脂内に含有されるオリゴマーやアセトアルデヒドが低減し、金型汚れを少なくすることができる上、内容物の味、風味などの性質を損なうことを抑制できる。固相重合を行なう場合は、真空下、減圧下または窒素ガスなどの不活性ガス中で行うのが好ましい。また、ポリエステルペレット同士が膠着しないように、転動法、気体流動床法などの適当な方法でペレットを動かしながら固相重合を行うのが好ましい。固相重合は180～270℃の範囲内で行うのが好ましく、190～240℃の範囲内の温度で行うのがより好ましい。さらに、固相重合の温度は、ペレット間の膠着を防止する観点から、前記範囲内の温度であつて、しかも製造を目的としているポリエステル（最終的に得られるポリエステル）の融点より15℃以上低い温

度、好ましくは20℃以上低い温度とするとよい。また、固相重合の重合時間は通常約5～40時間の範囲とするのが生産性などの観点から好ましい。

【0058】一方、本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）に使用されるEVOHは、エチレンとビニルエステルからなる共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなど）も使用できる。

【0059】本発明のEVOHのエチレン含有量ETbは25～48モル%である。エチレン含有量ETbが25モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。ETbは好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。またエチレン含有量ETbが48モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。ETbは好適には45モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。

【0060】また、本発明のEVOHのビニルエステル成分のケン化度SDbは9.2%以上であり、好適には9.4%以上であり、より好適には9.6%以上である。ケン化度が9.2モル%未満では、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVOHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる。また、ケン化度SDbは9.9%以下であり、9.8%以下であることが好ましく、9.7.5%以下であることがより好ましい。SDbが9.9%を越える場合、デラミ発生の改善効果がなくなる。

【0061】なおここで、EVOHがエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をエチレン含有量あるいはケン化度とする。

【0062】デラミ発生を防止しながらも、良好なガスバリアー性を維持するためには、EVOHとしてエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類のEVOH（b1、b2）の配合物を用いることが好ましく、その場合には、配合重量比が10/90～90/10であり、かつ下記式（6）～（11）を満足するのが好ましい。

40	$2.5 \leq ETb_1 \leq 4.8$	(6)
	$9.9 \leq SDb_1$	(7)
	$2.5 \leq ETb_2 \leq 4.8$	(8)
	$9.2 \leq SDb_2 \leq 9.9$	(9)
	$ ETb_2 - ETb_1  \leq 8$	(10)
	$1 \leq (SDb_2 - SDb_1) \leq 8$	(11)
	但し、	
	Etb1；エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のエチレン含有量（モル%）	
	SDb1；エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のケン化度（%）	

E T b 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b 2) のエチレン含有量 (モル%)  
S D b 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b 2) のケン化度 (%)  
を表す。

【0063】2種類のE V O H (b 1, b 2) の配合物を用いる場合、b 1とb 2の配合重量比b 1/b 2が10/90~90/10の範囲内であるのが好ましい。b 1とb 2の配合重量比が10/90未満の場合、2種類のE V O Hを配合することによるガスバリアー性の改善効果が乏しくなる。またb 1とb 2の配合重量比が90/10を越える場合、デラミの発生が顕著となる。ガスバリアー性の改善及びデラミ発生の改善の観点より、20/80~80/20の範囲内であるのがより好ましく、30/70~70/30の範囲内であるのが更に好ましい。

【0064】E V O H (b 1) のエチレン含有量E T b 1は25~48モル%であるのが好ましい。エチレン含有量E T b 1が25モル%未満では、高湿度下でのガスバリアー性が低下し溶融成形性も悪化する。E T b 1は好適には28モル%以上であり、より好適には30モル%以上である。またエチレン含有量E T b 1が48モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られない。E T b 1は好適には45モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。また、E V O H (b 1) のビニルエステル成分のケン化度S D b 1は99%以上であり、好適には99.3%以上であり、より好適には99.5%以上である。ケン化度が99モル%未満では、ガスバリアー性の改善効果に乏しく、特に高湿度時のガスバリアー性が低下する。

【0065】E V O H (b 2) のエチレン含有量E T b 2は25~48モル%である。エチレン含有量E T b 2が25モル%未満では、高湿度下でのガスバリアー性が低下し溶融成形性も悪化する。E T b 2は好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。またエチレン含有量E T b 2が48モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られない。E T b 2は好適には45モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。また、E V O H (b 2) のビニルエステル成分のケン化度S D b 2は92%以上であり、好適には94%以上であり、より好適には96%以上である。ケン化度が92モル%未満では、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、E V O Hの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ヅツが発生しやすくなる。また、ケン化度S D b 2は99%以下であり、98%以下であることが好ましく、97.5%以下であることがより好ましい。S D b 2が99%を越える場合、デラミ発生の改善効果が低くなる。

【0066】ガスバリアー性を改善するために、上記した2種類のE V O H (b 1, b 2) を配合する場合、両

者のエチレン含有量の差が8モル%以下であることが好ましい。エチレン含有量の差が8モル%を越える場合、E V O H層の透明性が損なわれてしまううえ、デラミの発生が顕著となる。透明性及びデラミ発生の抑制の観点から、エチレン含有量の差が4モル%以下がより好ましく、2モル%以下が更に好ましい。また、上記した2種類のE V O H (b 1, b 2) を配合する場合、ケン化度の差が1~8%の範囲内であることが好ましい。ケン化度の差が1%未満である場合、デラミの発生の改善効果が低くなる。一方、ケン化度の差が8%を越える場合、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、E V O Hの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ヅツが発生しやすくなる。デラミ発生の抑制、ガスバリアー性、熱安定性の観点から、ケン化度の差が1.5%~5%の範囲内であることがより好ましく、2%~4%の範囲内であることが更に好ましい。

【0067】なおここで、ガスバリアー性を改善するために、E V O Hとしてエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のE V O H (b 1, b 2) の配合物を用いる場合には、配合重量比から算出されるエチレン含有量の平均値は、25~48モル%の範囲内であるのが好ましい。エチレン含有量の平均値が25モル%未満では、高湿度下でのガスバリアー性が低下し溶融成形性も悪化する。エチレン含有量の平均値はより好適には30モル%以上であり、更に好適には35モル%以上である。またエチレン含有量の平均値が48モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られない。エチレン含有量の平均値はより好適には45モル%以下であり、更に好適には40モル%以下である。

【0068】また、配合重量比から算出されるケン化度の平均値は、94%以上であり、好適には96%以上であり、より好適には97%以上である。ケン化度が94モル%未満では、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、E V O Hの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ヅツが発生しやすくなる。また、ケン化度の平均値は99%以下であることが好ましく、98.5%以下であることがより好ましい。ケン化度の平均値が99%を越える場合、デラミ発生の改善効果が低くなる。

【0069】なお、E V O Hが、3種類以上のE V O Hの配合物からなる場合には、配合されるE V O Hから任意に選択された2種類のE V O Hの組み合わせにおいて、それら2種類のE V O Hの配合重量比が10/90~90/10であり、かつ前述の式(6)~(11)を、満足すれば良い。

【0070】かかるE V O Hのエチレン含有量およびケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0071】またE V O Hには、本発明の目的が阻害されない範囲で他の単量体を少量共重合することもできる。共重合できる単量体の例としては、プロピレン、1

ーブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの $\alpha$ -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類などが挙げられる。

【0072】なかでも、EVOHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合は共射出する際の基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な共射出成形体の製造が可能である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシランが好適に用いられる。均質な共射出成形体の製造の観点から、ビニルシラン化合物の共重合量は、0.001~0.15モル%の範囲が好適であり、0.005~0.1モル%の範囲が好適である。

【0073】さらに、EVOHがホウ素化合物を含有する場合にも、EVOHの溶融粘性が改善され、均質な共射出成形体が得られる点で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物うちでもホウ酸、オルトホウ酸、NaBH<sub>4</sub>が好ましい。ホウ素化合物の含有量はホウ素元素換算で20~2000ppm、望ましくは50~1000ppmであり、より望ましくは100~500ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0074】また、本発明のEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5~5000ppm含有させることも層間接着性や相溶性の改善のために効果的であることから好ましい。アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20~1000ppm、さらには30~500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸リチウム、ステアリン酸ナ

トリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウムが好適である。

【0075】また、本発明のEVOHに対しリン化合物を、リン元素換算で2~200ppm、より好適には3~150ppm、最適には5~100ppm含有させることも好ましい。EVOH中のリン濃度が2ppmより少ない場合や200ppmより多い場合には、溶融成形性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色の問題が発生しやすくなる。EVOH中に配合するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0076】また本発明の目的を阻外しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂（ポリアミド、ポリオレフィンなど）をEVOH樹脂にブレンドすることもできる。

【0077】さらに、本発明においては、EVOHの示差走査熱量計(DSC)での結晶融解ピークが単一ピークであることが重要である。結晶融解ピークが単一ピークであるとは、DSCで得られる結晶融解ピークのチャートにおいて、最大値あるいは最小値のみを示し、最大値あるいは最小値に付属した形で極大値あるいは極小値が生じる場合は当たはまらない。但し、最大値あるいは最小値に付属した形の極大値あるいは極小値を示さず、変曲点を有する場合（いわゆるショルダーピークを示す場合）は、結晶融解ピークが単一ピークであると見なす。結晶融解ピークが単一ピークでない場合、EVOH層の透明性が損なわれる上、耐デラミ性が損なわれる。

【0078】本発明におけるEVOHの融点TM<sub>b</sub>は140℃~190℃であることが重要である。融点TM<sub>b</sub>が140℃未満である場合、十分なガスバリア性が得られない。好適には145℃以上であり、より好適には150℃以上である。一方、融点TM<sub>b</sub>が190℃を越える場合、多層容器におけるデラミの発生が著しく増加する。好適には185℃以下であり、より好適には180℃以下である。かかる融点を有するEVOHは、エチレン含有量、ケン化度を特定の範囲に設定することにより得ることができる。

【0079】本発明に用いるEVOHの好適なメルトイントックス(MI<sub>b</sub>)（190℃、2160g荷重下、JIS K7210に基づく）は0.1~10g/10

分である。M I bが0. 1 g／10分未満である場合、溶融成形時の流動性に劣り、射出負荷の増大を来たし、高速連続運転性に支障を来たし、またゲルやフィッシュアイを発生しやすく、さらに多層容器に樹脂の流れ斑が生じ外観を著しく損なう。M I bはより好適には0. 5 g／10分以上である。一方、M I bが10 g／10分を越える場合、多層容器におけるb層の落下衝撃強度が低下し、落下後のガスバリアー性が低下するのみならず、多数個取り成形機における、各金型内へのEVOH射出量が安定せず均質な成形が困難となる。さらに悪いことには、多層射出したパリソンのEVOHの軸方向の厚み分布も不均一となり、また、軸と直角な方向のEVOHの厚み分布も、パリソンの口金部分に厚くなる傾向を示し、胴部のEVOH層の厚みが薄くなる結果ガスバリアー性が悪化し、また外観上口部が白濁しやすく好ましくない。M I bはより好適には8 g／10分以下であり、さらに好適には6 g／10分以下である。

【0080】以下、多層容器の製造方法について説明する。多層構造を有する容器前駆体（パリソン）は通常2台の射出シリンダーを有する成形機を用い单一の金型に1回の型締め操作を行い、溶融したPES樹脂およびEVOH樹脂をそれぞれの射出シリンダーよりタイミングをずらして交互あるいは／及び同心円状のノズル内を同時に射出する事により得られる。例えば（1）先に内外層用のPESを射出し、次いで、中間層となるEVOHを射出して、PES/EVOH/PESの3層構成の容器を作る方法、あるいは（2）先に内外層用のPESを射出し、次いでEVOHを射出して、それと同時にあるいはその後中心層となるPESを再度射出し、PES/EVOH/PES/EVOH/PESの5層構成の容器を作る方法など、内層がPES層に完全に封入された有底パリソンの一般的な方法で得られ、特に設備上限定を受けるものではない。

【0081】有底パリソンの射出成形時の条件として、PESは250℃～330℃の温度範囲内で射出するのが好ましく、270℃～320℃の温度範囲内で射出するのがより好ましく、280℃～310℃の温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。PESの射出温度が250℃未満である場合、PESペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じる。また、それにより成形品の強度が低下する。さらに、極端な場合はスクリュートルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、PESの射出温度が330℃を越える場合、PESの分解が著しくなり、分子量低下による成形品の強度低下を引き起こす。また、分解時に生じるアセトアルデヒドなどのガスにより成形品に充填する物質の性質を損なうだけでなく、分解時に生じるオリゴマーにより金型の汚れが激しくなり成形品の外観を損なう。

【0082】また、EVOHの場合は170℃～250

℃の温度範囲内で射出するのが好ましく、180℃～240℃の温度範囲内で射出するのがより好ましく、190℃～230℃の温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。EVOHの射出温度が170℃未満である場合、EVOHペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じる。さらに、極端な場合はスクリュートルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、EVOHの射出温度が250℃を越える場合EVOHの分解あるいはゲル化が著しくなり、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化によりEVOH層に欠落部分を生じバリアー低下を引き起こす。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0083】さらに、PESおよびEVOHが流入されるホットランナー部分の温度は220℃～300℃の範囲内で射出するのが好ましく、240℃～280℃の範囲内で射出するのがより好ましく、250℃～270℃の範囲内で射出するのがさらに好ましい。ホットランナー部分の温度が220℃未満である場合、PESの結晶化が生じてしまい、ホットランナー部分で固化してしまうため、成形が困難となる。一方、ホットランナー部分の温度が300℃を越える場合EVOHの分解あるいはゲル化が著しくなり、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化によりEVOH層に欠落部分を生じバリアー低下を引き起こす。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0084】上記有底パリソンを延伸ブローして得られる多層容器の良好な耐デラミ性を得るためにには、上記の射出成形時に、パリソンのPESおよびEVOHの結晶化をできる限り抑制することが重要である。それにより、均一な延伸性が得られ、耐デラミ性、透明性および形状に優れた成形品を得ることができる。パリソンのPESおよびEVOHの結晶化を抑制するためには、金型温度を0℃～70℃の範囲内にするのが好ましく、5℃～50℃の範囲内にするのがより好ましく、10～30℃の範囲内にするのがさらに好ましい。金型温度が0℃未満であると、金型の結露によりパリソンの外観が損なわれ、良好な成形品が得られない。また、金型温度が70℃を越える場合、パリソンのPESおよびEVOHの結晶化が促進されてしまい、均一な延伸性が得られず、延伸ブロー成形して得られる成形品の耐デラミ性が低下する上、意図した形に賦形された成形品を得ることが困難となる。さらに、PESの結晶化により、透明性が損なわれる。

【0085】パリソンの厚みに関しては、総厚みで2～5mm、EVOH層は合計で10～500μmであるのが好ましい。

【0086】こうして得られた多層パリソンは、高温の

状態で直接、あるいはブロックヒーター、赤外線ヒーターなどの発熱体で75～150℃に再加熱された後、延伸ブロー工程に送られ、タテ方向に1～5倍にストレッチされた後、圧空などで1～4倍にブローされ、PES樹脂層およびEVOH樹脂層が一軸あるいは二軸延伸された多層ポリエチル延伸ブロー容器が得られる。この場合、多層パリソーン加熱時の温度が高すぎると、ポリエチルが結晶化し易くなるため、延伸ブロー容器が白化し外観が損なわれる。また、延伸ブロー容器のデラミの発生が増加するため、好ましくない。一方、多層パリソーン加熱時の温度が低すぎると、ポリエチルにクレーズが生じ、パール調になるため透明性が損なわれる。このため、加熱時の多層パリソーンの温度は、85～140℃が好ましく、90℃～130℃がより好ましく、95～120℃がさらに好ましい。

【0087】本発明における多層容器の容器胴部の総厚みは一般的には100μm～3mmであり、用途に応じて使い分けられる。またこのときのEVOH層の合計厚みは2～200μmの範囲内であるのが好ましく、5～100μmの範囲内であるのがより好ましい。

【0088】また、本発明の多層容器のa層のポリエチル樹脂の極限粘度IVaは、成形品の機械的強度、外観、成形品製造時の生産性などの点から、0.60～0.90d1/gであることが好ましい。極限粘度IVaが0.60d1/g未満のときは、成形品の強度が低下するのみならず、パリソーン成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して延伸不良が発生したり、得られたボトルの透明性が悪化したりする。IVaはより好適には0.65d1/g以上であり、さらに好適には0.70d1/g以上である。一方、極限粘度IVaが0.90d1/gよりも大きいときは、溶融粘度が高くなり過ぎて、射出成形によるパリソーンの成形が出来なくなる。さらに延伸ブロー時に成形品に樹脂の延伸むらを生じ、外観を著しく損なうなどの成形上の問題も生じ易くなる。IVaはより好適には0.85d1/g以下である。なお、上記極限粘度IVaは多層容器のa層を構成するポリエチルの極限粘度であるから、溶融成形する際に若干の極限粘度の低下を伴うことを考慮すれば、原料ポリエチルチップとしては上記範囲より若干大きめの極限粘度のものを用いることが好ましい。

【0089】本発明の多層容器のa層のポリエチル樹脂の末端カルボキシル基濃度Caは40μ当量/g以下であるのが、ポリエチル樹脂の溶融安定性、着色防止、押出成形品における表面荒れの防止などの点から好ましく、30μ当量/g以下であるのがより好ましい。ポリエチル樹脂の末端カルボキシル基濃度が40μ当量/gを超える場合は、溶融時の熱安定性が低下してポリエチル樹脂の分子量低下が顕著になり、しかも成形品における着色が著しくなり易い。なお、上記末端カル

ボキシル基濃度Caは多層容器のa層を構成するポリエチルの極限粘度であるから、溶融成形する際に若干の末端カルボキシル基濃度の上昇を伴うことを考慮すれば、原料ポリエチルチップとしては上記範囲より若干低めの末端カルボキシル基濃度のものを用いることが好ましい。

【0090】本発明の多層容器のa層のポリエチル樹脂のオリゴマー（エチレンテレフタレートのサイクリックトリマー）含有率CTaは2重量%以下であることが好ましい。これによりオリゴマーの付着による金型などの汚れが少なくなり、成形品の外観を損ねることができる上、金型等の洗浄行程が省かれ成形品の生産性が向上する。金型等の汚れ低減の観点から、オリゴマー含有率CTaは1.5重量%以下であるのがより好ましく、1.0重量%以下であるのがさらに好ましい。なお、上記オリゴマー含有率CTaは多層容器のa層を構成するポリエチルのオリゴマー含有率であるから、溶融成形する際に若干のオリゴマー含有率の上昇を伴うことを考慮すれば、原料ポリエチルチップとしては上記範囲より若干低めのオリゴマー含有率のものを用いることが好ましい。

【0091】本発明における多層容器の容器胴部の熱可塑性ポリエチル層の密度Da(g/cm<sup>3</sup>)は下記式(12)：

$$1.35 \leq Da \leq 1.37 \quad (12)$$

を満足するのが好ましい。熱可塑性ポリエチル層の密度Daが1.35g/cm<sup>3</sup>未満である場合、延伸が不十分であり、強度の低下に繋がる上、ホットフィル時や殺菌処理のための加熱時に収縮が大きくなりやすい。Daはより好適には1.353g/cm<sup>3</sup>以上であり、さらに好適には1.355g/cm<sup>3</sup>以上である。一方、1.37g/cm<sup>3</sup>を超える場合、多層容器におけるデラミの発生が増加する傾向にある。Daはより好適には1.367g/cm<sup>3</sup>以下であり、さらに好適には1.365g/cm<sup>3</sup>以下である。

【0092】本発明の多層容器におけるb層のEVOHの密度Dbは、1.11d1/g～1.20d1/gであることが好ましい。密度Dbが1.11d1/g未満である場合、十分なガスバリア性が得られない。好ましくは1.12d1/g以上であり、より好ましくは1.13d1/gである。一方、密度Dbが1.20d1/gを超える場合、デラミの発生が増加する。好ましくは1.19d1/g以下であり、より好ましくは1.18d1/g以下である。

【0093】下記に記した方法で測定した本発明の多層容器の容器胴部における内部ヘイズは、5%以下であることが好ましい。内部ヘイズが5%以上である場合、多層容器の外観が損なわれる。内部ヘイズは、4%以下であることがより好ましく、3%以下であることが更に好ましい。

【0094】また、本発明者らは、驚くべきことに、デラミの発生がポリエステル層（a層）とEVOH層（b層）との界面におけるEVOH層の表面の分子構造に大きく関係することを見出した。すなわち、b層の界面にエステル基が多く存在することにより、デラミの発生を顕著に抑制することが出来るのである。

$$0.015 \leq PC / (PA + PB + PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

但し、PAはC1s電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最大強度のピーク（ピークA）の面積を表し、またPBはピークAより1.1～1.8eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークB）の面積を表し、更にPCはピークAより3.6～4.3eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークC）の面積を表す。

【0096】b層界面のXPS測定においては、C1s電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最大強度のピーク（ピークA）より1.1～1.8eV高エネルギー側に現れるピークBが主鎖の炭素原子のうち酸素原子が隣接するもの、すなわち水酸基またはアセトキシ基が結合している主鎖の炭素原子に帰属され、またピークAより3.6～4.3eV高エネルギー側に現れるピークCがエステル基の炭素原子に帰属され、そしてそれ以外の炭素原子がピークAに帰属される。したがって、それぞれのピークに対応するピーク面積（それぞれPA、PBおよびPC）はおのおのの帰属される炭素原子の相対量を表し、上記式（3）はb層の剥離界面における全炭素原子に対するエステル基に由来する炭素原子の割合に相当する。それぞれのピークに対応するピーク面積（それぞれPA、PBおよびPC）は実施例記載の方法において計算される。

【0097】上記式（3）の値が0.015未満である場合、デラミの発生が顕著となる。一方、上記式（3）の値が0.3を越える場合、ガスバリアー性が低下する。ガスバリアー性の観点から、0.25以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。

【0098】例えば、実施例1で用いたEVOH樹脂はエチレン含有量が44モル%であり、ケン化度が97%である。したがって、全体が均質である場合には、全炭素原子に対するエステル基由来の炭素原子の割合は、計算によって0.008と求められる。しかしながら、実施例1で得られた共射出延伸ブロー成形容器のEVOHとポリエステルの界面を剥離したときのEVOH表面には0.023もの割合でエステル基が存在している。すなわち、EVOH層の表面において、エステル基が約4倍の濃度に濃縮されているのである。

【0099】このようにエステル基が表面に偏在する理由は必ずしも明らかではないが、ポリエステルと溶融状態で接触して射出成形される際に、ポリエステルと親和性の高いエステル基が表面に濃縮されているものと推定される。この結果、EVOH表面にポリエステルと親和性の高い官能基が濃縮されて、デラミ発生率を抑制する

【0100】すなわち、本発明の多層容器においては、容器胴部において直接接触した熱可塑性ポリエステル層（a層）とエチレンービニルアルコール共重合体層（b層）との界面を剥離し、b層表面のX線光電子分光測定（XPS）を行った場合、下記式（3）を満足することが重要である。

$$0.015 \leq PC / (PA + PB + PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

ことができているものと推定される。

【0101】以上のようにして得られたポリエステル樹脂とEVOH樹脂からなる多層容器、特に共射出延伸ブロー多層容器は、接着性樹脂層を有せずとも、衝撃による層間のデラミを防止することができ、透明性、ガスバリアー性に優れたものである。かかる容器は各種内容物を長期間にわたって保存するのに適しており、炭酸飲料、ビール、ワイン等の各種飲料、食品、化粧品等の容器として有用である。

#### 【0101】

【実施例】以下に本発明を実施例などの例によって具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例において分析、評価は次のようにして行った。

【0102】（1）ポリエステルにおける各構造単位の含有率：ポリエステルにおける各構造単位の含有率は、重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒としたポリエステルの<sup>1</sup>H-NMR（核磁気共鳴）スペクトル（日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定）により測定した。

【0103】（2）ポリエステルの極限粘度（IV）  
a)：多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、フェノールとテトラクロロエタンの等重量混合溶媒中、30℃で、ウベローデ型粘度計（林製作所製「HRK-3型」）を用いて測定した。

【0104】（3）ポリエステルのガラス転移温度（T<sub>G</sub>a）および融点（T<sub>M</sub>a）：多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、JIS K7121に準じて、示差熱分析法（DSC）により、セイコー電子工業（株）製示差走査熱量計（DSC）RDC220/SSC5200H型を用いて、280℃の温度に試料を5分間保持した後、降温速度100℃/分の条件で30℃の温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度10℃/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス移転点は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度（T<sub>mg</sub>）をいい、さらに、本発明でいう融点は、前記JISでいう融解ピーク温度（T<sub>pm</sub>）をいう。

【0105】（4）ポリエステルの末端カルボキシル基濃度（C<sub>a</sub>）：多層容器胴部のポリエステル層から切り出した0.2gのポリエステルを215℃に加熱したベンジルアルコール10mLに溶解し、溶解後にクロロホルム10mLを加え、苛性ソーダのベンジルアルコール

溶液を用いて滴定した。

【0106】(5) ポリエステルのオリゴマー（サイクリックトリマー）含有率 (C T a) : 多層容器胴部のポリエステル層から切り出したポリエステル 100 mg をクロロホルム / 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2-ブロパノール（容積比 1 / 1）2 ml に溶解し、さらにクロロホルム 8 ml を加えて希釈した。これに溶液の体積が 100 ml となるように、アセトニトリルを加えポリマー成分を再析出させて、濾過した後の濾液を得た。この濾液について、75 体積% アセトニトリル水溶液を溶離液とする高速液体クロマトグラフィー（カラム、ケムコ社製 ODS-II）を用いて、紫外・可視吸光度および屈折率による定量分析を行って、エチレンテレフタレートのサイクリックトリマーの含有率（重量%）を求めた。

【0107】(6) EVOHにおけるエチレン含有量およびケン化度：EVOHにおけるエチレン含有量およびケン化度は、重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした EVOH の<sup>1</sup>H-NMR（核磁気共鳴）スペクトル（日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定）により測定した。

【0108】(7) EVOHの融点 (T M b) : 多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、JIS K 7121に準じて、示差熱分析法 (DSC) により、セイコー電子工業（株）製示差走査熱量計 (DSC) RDC 220 / SSC 5200 H 型を用いて、240°C の温度に試料を 5 分間保持した後、降温速度 100 °C / 分の条件で 30 °C の温度にし、さらに 5 分間保持した後、昇温速度 10 °C / 分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいう融点は、前記 JIS でいう融解ピーク温度 (T p m) をいう。

【0109】(8) EVOHのメルトイインデックス (M I b) : メルトイインデクサー L 244（宝工業株式会社製）を用いて測定した。具体的には、EVOHチップを、内径 9.55 mm、長さ 16.2 mm のシリンダーに充填し、190 °C で溶融した後、溶融した EVOH に対して、重さ 216.0 g、直径 9.48 mm のプランジャーによって均等に荷重をかけ、シリンダーの中央に設けた径 2.1 mm のオリフィスより押出された EVOH の

[(デラミを生じたボトルの本数)]

からデラミ発生率を算出した。

【0115】(14) 多層容器のヘイズ値（疊価）：得られたボトル胴部中央を円周上に 4 分割した 4箇所について、ASTM D 1003-61 に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計（村上色彩技術研究所製「HR-100型」）を用いて各箇所における内部ヘイズ値を測定し、その平均値を採ってボトルのヘイズ値（疊価）とした。

【0116】(15) 多層容器の酸素透過量：得られた

50 流出速度 (g / 10 分) を測定し、これをメルトイインデックスとした。

【0110】(9) リン酸根含有量：リン酸根含量は、以下に示す方法に従いリン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 含量として得た。試料とする乾燥済み EVOH 10 g を 0.01 規定の塩酸水溶液に 50 ml に投入し、95 °C で 6 時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオン含量を得た。カラムは、（株）横河電機製の CIS-A 23 を使用し、溶離液は 2.5 mM の炭酸ナトリウムと 1.0 mM の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作製した検量線を用いた。

10 【0111】(10) Na、K、Mg イオンの含有量：試料とする乾燥チップ 10 g を 0.01 規定の塩酸水溶液 50 ml に投入し、95 °C で 6 時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Na イオン、K イオンおよび Mg イオンの量を定量した。カラムは、（株）横河電機製の ICS-C 25 を使用し、溶離液は 5.0 mM の酒石酸と 1.0 mM の 2,6-ビリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび塩化マグネシウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られた Na イオン、K イオンおよび Mg イオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の量を金属換算の量で得た。

20 【0112】(11) EVOHの密度 (D b) : 多層容器胴部の EVOH 層を 0.5 cm × 0.5 cm の大きさで切り出し、25 °C の n-ヘキサン / 四塩化炭素密度勾配管を用い、測定を行った。

30 【0113】(12) ポリエステルの密度 (D a) : 多層容器胴部のポリエステル層を 0.5 cm × 0.5 cm の大きさで切り出し、25 °C の n-ヘキサン / 四塩化炭素密度勾配管を用い、測定を行った。

【0114】(13) 多層容器のデラミ発生率：成形で得られたボトル 100 本を、各々 1 本ごとに内容物として水を充填し、常圧下で密栓した後、50 cm の高さからボトル胴部を水平にし、90° の角度を持った長さ 20 cm 三角形の台の上に、台の角部がボトル胴部の中央に当たるように一回のみ自然落下させた。デラミを生じたボトルの本数から、下記式：

$$/ 100 \times 100 \quad (\%)$$

ボトルの形態のままで、20 °C - 65 % RH に温湿度調整した後、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10 / 50 A）にて、容器 1 個当たりの酸素透過量 (ml / container · day · atm) を測定した。

【0117】(16) 容器胴部における EVOH 層表面の XPS 測定：容器胴部におけるポリエステル層 (a 層) と EVOH 層 (b 層) の界面を剥離したときの EVOH 層表面の X 線光電子分光測定 (XPS) は、島津

製作所製「AXIS-HSi」を用いて行った。測定は試料を固定し、最初、Wide Scan (0~1100 eV) 測定により全元素の定性分析を行い、続いて、計30分間各元素のピーク積算 (Narrow Scan) を実施した。圧力  $1 \times 10^{-7}$  Pa で、励起源として Mg の K $\alpha$  を用い、15 kV - 8 mA の条件下で行った。

【0118】 C 1 s 電子の結合エネルギーに相当するピークのうち最大強度のピークであるピーク（ピーク A とする）が 285 eV 付近に現れるので、そのピークトップを基準として、ピーク A、ピーク A より 1. 1 ~ 1. 8 eV 高エネルギー側に現れるピーク B、およびピーク A より 3. 6 ~ 4. 3 eV 高エネルギー側に現れるピーク C のそれぞれのピーク面積（それぞれ P A、P B および P C）を求めた。面積を算出するに際し、波形分離におけるバックグラウンド補正にはリニア法を用い、また、曲線近似にはガウシャン曲線近似 100% を用いて行った。P C / (P A + P B + P C) の値は、得られたそれぞれのピーク面積の値 P A、P B および P C から算出した。

【0119】 (17) ポリエステル樹脂の分光透過スペクトル

ポリエステル樹脂を 280 °C で溶融プレス成形して、厚さ 300 μm のシートを得た。このシートを用い、島津製作所製、紫外・可視分光光度計「UV-2100」にて分光透過スペクトルを測定した。

【0120】 実施例 1

熱可塑性ポリエステル樹脂は下記の要領にて、製造したものを使用した。

(1) テレフタル酸 100. 000 重量部およびエチレンギリコール 44. 830 重量部とからなるスラリーをつくり、これに二酸化ゲルマニウム 0. 010 重量部、亜リン酸 0. 010 重量部およびテトラエチルアンモニウムヒドロキシド 0. 010 重量部を加えた。このスラリーを加圧下（絶対圧 2. 5 kg/cm<sup>2</sup>）で 250 °C の温度に加熱して、エステル化率が 95% になるまでエステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を、1 mmHg の減圧下に、270 °C の温度で前記の低重合体を溶融重縮合させて、極限粘度 0. 50 dL/g のポリエステルを生成させた。得られたポリエステルをノズルからストランド状に押出し、水冷した後、切断し、円柱状ペレット（直径約 2. 5 mm、長さ約 2. 5 mm）にした。次いで、得られたポリエステルのペレットを 160 °C で 5 時間予備乾燥を行なって結晶化し、ポリエステルプレポリマーを得た。

【0121】 (2) 得られたポリエステルプレポリマーの各構造単位の含有率を NMR で測定したところ、ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレンギリコール単位、および副生したジエチレンギリコール単位の含有率はそれぞれ 50. 0 モル%、48. 9 モル%、1.

1 モル% であった。また、末端カルボキシル基濃度および融点を上記方法で測定したところ、それぞれ 38 μ 当量/g および 253 °C であった。次いで、得られたポリエステルプレポリマーを 160 °C で 5 時間予備乾燥を行なって結晶化した。

【0122】 (3) 結晶化したポリエステルプレポリマーを、転動式真空固相重合装置を用い、0. 1 mmHg の減圧下に、220 °C で固相重合を 10 時間行って、高分子量化されたポリエステル樹脂を得た。

【0123】 (4) 上記 (3) で得られたポリエステル樹脂の各構造単位の含有率を NMR で測定したところ、ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレンギリコール単位、およびジエチレンギリコール単位の含有率はそれぞれ 50. 0 モル%、48. 9 モル%、1. 1 モル% であった。また、極限粘度、融点、ガラス転移温度 T G a、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ 0. 83 dL/g、252 °C、80 °C、22 μ 当量/g、0. 32 重量% であった。得られたポリエステル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルを図 7 に示す。

【0124】 また、EVOH 樹脂としては、エチレン含有量 (ETb) 44 モル%、ケン化度 (SDb) 97. 0%、メルトイインデックス (MIb; 190 °C - 2160 g 荷重) 5. 3 g/10 分、融点 154 °C の EVOH を使用した。該 EVOH のリン酸根含有量及び Na、K、Mg イオン含有量を測定したところ、それぞれ 80 ppm、75 ppm、31 ppm、20 ppm であった。EVOH 樹脂の DSC チャートを図 1 に示すが、単一の融解ピークを有している。

【0125】 これらの樹脂を用いて日精 ASB 製共射出延伸ブロー成形機 (ASB-50HT 型 750 m12 個取り) を使用し、PES 側射出機温度 290 °C、EVOH 側射出機温度 220 °C、PES と EVOH とが合流するホットランナーブロック部 260 °C、射出金型コア温度 15 °C、射出金型キャビティー温度 15 °C で共射出成形を行い、PES/EVOH/PES の 2 種 3 層のパリソンを成形した。その後、パリソンの表面温度を 105 °C に加熱し、延伸ブロー成形を行い、胴部における平均厚みが内層 PES 200 μm、中間層 EVOH 20 μm、外層 PES 70 μm である 2 種 3 層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

【0126】 得られたボトルの胴部の外層および内層の PES を取り出し、密度 D a、極限粘度 I V a、融点 T Ma、末端カルボキシル基濃度 C a およびサイクリックトリマー含有量 C T a を測定した結果を表 1 に示す。また、得られたボトルの胴部の EVOH を取り出し、融点 T Mb および密度 D b を測定した結果を表 2 に示す。EVOH 層表面の XPS 測定チャートを図 4 に示す。各ピークの面積比は P A : P B : P C = 65. 69 : 32. 01 : 2. 30 であり、P C / (P A + P B + P C) の

値は0. 0230であった。さらに、得られたボトルを用いて、ボトルのデラミ発生率、ボトルの胴部のヘイズおよびボトルの酸素透過量を測定した結果を表4に示す。

【0127】また、EVOHの熱安定性を確認するために、上記した樹脂を用い、上記した共射出延伸プロー成形機を使用し、PES側射出機温度290℃、EVOH側射出機温度220℃、PESとEVOHとが合流するホットランナーブロック部260℃で、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出金型コア温度15℃、射出金型キャビティー温度15℃で共射出成形を行い、PES/EVOH/PESの2種3層のパリソンを成形した。得られたパリソンは微かに黄味を帯びていたもののゲル物はなく、良好な外観を有していた。

#### 【0128】実施例2

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際に、テレフタル酸100.000重量部に代えてテレフタル酸96.00重量部およびイソフタル酸4.000重量部を原料とし、また二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、イソフタル酸単位、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ48.0モル%、2.0モル%、48.8モル%、1.2モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.85d1/g、248℃、79℃、23μ当量/g、0.30重量%であった。

【0129】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹脂と、実施例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES205μm、中間層EVOH19μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

#### 【0130】実施例3

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際に、1,4-シクロヘキサンジメタノール3.700重量部を原料に加え、また、二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、1,4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ48.1モル%、1.9モル%、48.7モル%、1.3モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.85d1/g、244℃、81℃、26μ当量/g、0.29重量%であった。

【0131】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹

脂と、実施例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH19μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

#### 【0132】実施例4

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際に、テレフタル酸100.000重量部に代えて、テレフタル酸97.000重量部および2,6-ナフタレンジカルボン酸4.200重量部を原料とし、また、二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、2,6-ナフタレンジカルボン酸単位、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ48.4モル%、1.6モル%、48.8モル%、1.2モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.82d1/g、247℃、83℃、21μ当量/g、0.29重量%であった。得られたポリエステル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルを図8に示す。ナフタレンジカルボン酸を共重合していない実施例1のポリエステル樹脂の分光透過スペクトルと比較して、紫外線(200～400nm)領域の透過率が低下しており、良好な紫外線遮断性能を有していることが分かる。

【0133】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹脂と、実施例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES206μm、中間層EVOH22μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

#### 【0134】実施例5

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)38モル%、ケン化度(SDb)96.5%、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.6g/10分、融点162℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、50ppm、50ppm、30ppmであった。

【0135】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES202μm、中間層EVOH19μm、外層PES68μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0136】また、EVOHの熱安定性を確認するために、実施例1と同様に、上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、上記した共射出延伸ブロー成形機を使用し、PES側射出機温度290℃、EVOH側射出機温度220℃、PESとEVOHとが合流するホットランナーブロック部260℃で、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出金型コア温度15℃、射出金型キャビティー温度15℃で共射出成形を行い、PES/EV OH/PESの2種3層のパリソンを成形した。得られたパリソンは僅かに黄味を帯びていたもののゲル物はなく、良好な外観を有していた。

#### 【0137】実施例6

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)32モル%、ケン化度(SDb)97.0%、メルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.2g/10分、融点172℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、70ppm、50ppm、55ppmであった。

【0138】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES202μm、中間層EVOH21μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

【0139】また、EVOHの熱安定性を確認するために、実施例1と同様に、上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、上記した共射出延伸ブロー成形機を使用し、PES側射出機温度290℃、EVOH側射出機温度220℃、PESとEVOHとが合流するホットランナーブロック部260℃で、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出金型コア温度15℃、射出金型キャビティー温度15℃で共射出成形を行い、PES/EV OH/PESの2種3層のパリソンを成形した。得られたパリソンはやや黄味を帯びており、僅かながらゲル物が観測された。

#### 【0140】実施例7

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)44モル%、ケン化度(SDb)97.0%、ビニルトリメトキシラン0.05モル%、メルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.7g/10分、融点153℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、80ppm、40ppm、60ppmであった。

【0141】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚み

が内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0142】実施例8

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)38モル%、ケン化度(SDb)97.0%、ビニルトリメトキシラン0.02モル%、メルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)5.0g/10分、融点163℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、75ppm、45ppm、55ppmであった。

【0143】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH18μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0144】実施例9

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)38モル%、ケン化度(SDb)96.5%、ホウ酸230ppm(ホウ素元素換算)、メルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.8g/10分、融点161℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、70ppm、45ppm、50ppmであった。

【0145】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0146】実施例10

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)44モル%、ケン化度(SDb1)99.8%、メルトイインデックス(MIb1;190℃-2160g荷重)5.5g/10分、融点166℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)44モル%、ケン化度(SDb2)97.0%、メルトイインデックス(MIb2;190℃-2160g荷重)5.3g/10分、融点154℃のEVOH100重量部をドライブレンドし、20mmΦ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトイインデックス(MIb;190℃-2

160 g荷重)は5.2 g/10分、融点は161°Cであり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100 ppm, 80 ppm、50 ppm、50 ppmであった。EVOH組成物のDSCチャートを図2に示すが、単一の融解ピークを有している。

【0147】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203 μm、中間層EVOH18 μm、外層PES67 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。EVOH層表面のXPS測定チャートを図Xに示す。各ピークの面積比はPA:PB:PC=68.09:30.27:1.63であり、PC/(PA+PB+PC)の値は0.0163であった。

#### 【0148】実施例11

熱可塑性ポリエチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)38モル%、ケン化度(SDb1)99.8%、メルトイインデックス(MIb1;190°C-2160 g荷重)1.6 g/10分、融点177°CのEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)38モル%、ケン化度(SDb2)96.5%、メルトイインデックス(MIb2;190°C-2160 g荷重)1.6 g/10分、融点162°CのEVOH100重量部をドライブレンドし、20mmΦ二軸押出機で200°Cでペレット化した後、80°C16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトイインデックス(MIb;190°C-2160 g荷重)は1.4 g/10分、融点は166°C(单一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ95 ppm、75 ppm、50 ppm、55 ppmであった。

【0149】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201 μm、中間層EVOH20 μm、外層PES69 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0150】実施例12

熱可塑性ポリエチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)32モル%、ケン化度(SDb1)99.8%、メルトイインデックス(MIb1;190°C-2160 g荷重)1.2 g/10分、融点183°CのEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)32モル%、ケン化度(SDb2)97.0%、メルトイインデックス(MIb2;190°C-2160 g荷重)1.6 g/10分、融点176°CのEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)38

0 g荷重)1.2 g/10分、融点172°CのEVOH100重量部をドライブレンドし、20mmΦ二軸押出機で200°Cでペレット化した後、80°C16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトイインデックス(MIb;190°C-2160 g荷重)は1.1 g/10分、融点は177°C(单一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90 ppm、75 ppm、45 ppm、45 ppmであった。

【0151】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200 μm、中間層EVOH20 μm、外層PES70 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0152】実施例13

熱可塑性ポリエチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)44モル%、ケン化度(SDb1)99.7%、ビニルトリメトキシシラン0.05モル%、メルトイインデックス(MIb1;190°C-2160 g荷重)1.8 g/10分、融点165°CのEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)44モル%、ケン化度(SDb2)97.0%、ビニルトリメトキシシラン0.05モル%、メルトイインデックス(MIb2;190°C-2160 g荷重)1.7 g/10分、融点153°CのEVOH100重量部をドライブレンドし、20mmΦ二軸押出機で200°Cでペレット化した後、80°C16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトイインデックス(MIb;190°C-2160 g荷重)は1.6 g/10分、融点は157°C(单一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90 ppm、90 ppm、60 ppm、50 ppmであった。

【0153】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203 μm、中間層EVOH19 μm、外層PES69 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0154】実施例14

熱可塑性ポリエチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)38モル%、ケン化度(SDb1)99.8%、ホウ酸230 ppm(ホウ素元素換算)、メルトイインデックス(MIb;190°C-2160 g荷重)1.6 g/10分、融点176°CのEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)38

モル%、ケン化度(SD b 2) 96.5%、ホウ酸230 ppm(ホウ素元素換算)、メルトイインデックス(M I b 2; 190°C-2160 g荷重) 1.8 g/10分、融点161°CのEVOH 100重量部をドライブレンドし、20 mmΦ二軸押出機で200°Cでペレット化した後、80°C 16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトイインデックス(M I b; 190°C-2160 g荷重)は1.6 g/10分、融点は165°C(単一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ95 ppm、90 ppm、55 ppm、50 ppmであった。

【0155】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES 201 μm、中間層EVOH 20 μm、外層PES 69 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0156】比較例1

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET b) 44モル%、ケン化度(SD b) 99.8%、メルトイインデックス(M I b; 190°C-2160 g荷重) 5.5 g/10分、融点166°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ75 ppm、75 ppm、30 ppm、20 ppmであった。

【0157】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES 201 μm、中間層EVOH 20 μm、外層PES 70 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。EVOH層表面のXPS測定チャートを図6に示す。各ピークの面積比はPA:PB:PC=65.2:2:33.54:1.24であり、PC/(PA+PB+PC)の値は0.0124であった。

#### 【0158】比較例2

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET b) 52モル%、ケン化度(SD b) 94.8%、メルトイインデックス(M I b; 190°C-2160 g荷重) 6.8 g/10分、融点141°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80 ppm、75 ppm、35 ppm、25 ppmであった。

【0159】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES 197 μm、中間層EVOH 16 μm、外層PES 73 μmである2種3層の

多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0160】比較例3

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET b) 48モル%、ケン化度(SD b) 99.7%、ビニルトリメトキシシラン0.02モル%、メルトイインデックス(M I b; 190°C-2160 g荷重) 6.4 g/10分、融点159°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100 ppm、80 ppm、45 ppm、60 ppmであった。

【0161】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES 204 μm、中間層EVOH 17 μm、外層PES 67 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0162】比較例4

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET b) 48モル%、ケン化度(SD b) 99.4%、メルトイインデックス(M I b; 190°C-2160 g荷重) 14.4 g/10分、融点155°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100 ppm、50 ppm、25 ppm、20 ppmであった。

【0163】上記した実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES 205 μm、中間層EVOH 6 μm、外層PES 75 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

#### 【0164】比較例5

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET b) 38モル%、ケン化度(SD b) 99.8%、メルトイインデックス(M I b; 190°C-2160 g荷重) 1.6 g/10分、融点177°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80 ppm、60 ppm、45 ppm、50 ppmであった。

【0165】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES 202 μm、中間層EVOH 19 μm、外層PES 69 μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

す。

**【0166】比較例6**

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)32モル%、ケン化度(SDb)9.8%、メルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.2g/10分、融点183℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ70ppm、55ppm、50ppm、55ppmであった。

**【0167】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。**

**【0168】比較例7**

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)20モル%、ケン化度(SDb)9.5%、メルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.1g/10分、融点188℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、70ppm、60ppm、55ppmであった。

**【0169】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203μm、中間層EVOH17μm、外層PES68μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルにはゲル物が多く発生していた。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。**

**【0170】比較例8**

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)44モル%、ケン化度(SDb)90.0%、メルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)5.3g/10分、融点136℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、50ppm、55ppm、40ppmであった。

**【0171】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH17μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルにはゲル物が多く発生していた。得られたボトルを実施例**

1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

**【0172】比較例9**

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)32モル%、ケン化度(SDb1)9.9.8%、メルトイインデックス(MIb1;190℃-2160g荷重)1.6g/10分、融点183℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)80モル%、ケン化度(SDb2)90.0%、メルトイインデックス(MIb2;190℃-2160g荷重)38g/10分、融点、109℃のEVOH20重量部をドライブレンドし、20mmΦ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトイインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)は2.6g/10分、融点は183℃および108℃の二つのピークが観測され、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ45ppm、40ppm、35ppm、30ppmであった。EVOH組成物のDSCチャートを図3に示すが、二つの融解ピークを有している。

**【0173】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH19μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。**

**【0174】比較例10**

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際の重合触媒として、二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い、熱可塑性ポリエステルを製造した。こうして得られたポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.7モル%、1.3モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.82d1/g、253℃、80℃、24μ当量/g、0.35重量%であった。

**【0175】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹脂と、実施例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH18μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。**

**【0176】**

**【表1】**

表1 热可塑性ポリエチル樹脂の分析・評価

	DEG 含有量 モル%	共重合成分 *1) モル%	重合 触媒 Ge	極限粘度 IVa dl/g	密度 Da g/cm <sup>3</sup>	ガラス転移点 TGA °C	融点 TMa °C	末端カルボ Ca μ等量/g	オリコマー CTa 重量%
実施例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
実施例2	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
比較例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例1	1.3	—	Sb	0.79	1.370	80	253	29	0.42
参考例2	1.2	IPA 2.0	Sb	0.82	1.364	79	247	27	0.33
参考例3	1.3	CHDM 1.9	Sb	0.83	1.362	81	246	29	0.32
参考例4	1.2	NDC 1.6	Sb	0.78	1.363	83	246	25	0.32
参考例5	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.36
参考例6	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
参考例7	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例8	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例9	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.35
参考例10	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例11	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例12	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.37
参考例13	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.38
参考例14	1.1	—	Ge	0.80	1.367	80	253	26	0.37
参考例15	1.1	—	Ge	0.80	1.368	80	253	25	0.36
参考例16	1.1	—	Ge	0.80	1.371	80	253	26	0.36
参考例17	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例18	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
参考例19	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.36
参考例20	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
参考例21	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37

\*1) IPA; イソフタル酸 CHDM; シクロヘキサンジメタノール NDC; ナフタレンジカルボン酸

【0177】

【表2】

表2 EVOH樹脂の分析・評価

	イチレン含有量 ETb モル%	ケン化度 SDb %	メルトイソテックス MIb g/10分	密度 Db g/cm <sup>3</sup>	融点 TMb °C
実施例1	44	97.0	5.3	1.135	154
参考例1	44	97.0	5.3	1.135	154
参考例2	44	97.0	5.3	1.134	154
参考例3	44	97.0	5.3	1.134	154
参考例4	44	97.0	5.3	1.135	154
参考例5	38	96.5	1.6	1.162	162
参考例6	32	97	1.2	1.180	172
参考例7	44	97	1.7	1.133	153
参考例8	38	97	5.0	1.163	163
参考例9	38	96.5	1.8	1.160	161
比較例1	44	99.8	5.5	1.142	166
参考例14	52	94.8	6.8	1.103	141
参考例15	48	99.7	6.4	1.119	159
参考例16	48	99.4	14.4	1.120	155
参考例17	38	99.8	1.6	1.171	177
参考例18	32	99.8	1.2	1.190	183
参考例19	20	96.5	1.1	1.212	188
参考例20	44	90.0	5.3	1.108	136

【0178】

【表3】

表3 EVOH樹脂組成物の分析・評価

	エチレン含有量	ケン化度	メルトイントラックス	融点	メルトイントラックス	密度	融点
	ETb1	SDb1	Mlb1	TMb1	Mlb	Db	TMb
	ETb2	SDb2	Mlb2	TMb2			
	モル%	%	g/10分	°C	g/10分	g/cm <sup>3</sup>	°C
実施例2	44	99.8	5.5	166	5.2	1.137	158
		44	97.0	5.3	154		(单一)
参考例10	38	99.8	1.6	177	1.4	1.165	166
		38	96.5	1.6	162		(单一)
参考例11	32	99.8	1.2	183	1.1	1.184	177
		32	97.0	1.2	172		(单一)
参考例12	44	99.7	1.8	165	1.6	1.135	157
		44	97.0	1.7	153		(单一)
参考例13	38	99.8	1.6	176	1.6	1.164	165
		38	96.5	1.8	161		(单一)
参考例21	32	99.8	1.6	183	2.6	1.138	183
		72	80.0	38	109		108

【0179】

【表4】

表4 ボトル評価

	デラミ発生率	ヘイズ値	酸素透過量
	%	%	*1)
実施例1	6	2.7	0.116
実施例2	5	2.8	0.101
比較例1	85	2.5	0.086
参考例1	8	4.2	0.124
参考例2	4	2.2	0.120
参考例3	2	2.0	0.120
参考例4	3	2.3	0.109
参考例5	4	2.5	0.098
参考例6	3	2.4	0.076
参考例7	5	2.6	0.108
参考例8	4	2.5	0.92
参考例9	6	2.5	0.93
参考例10	4	2.7	0.078
参考例11	3	2.7	0.065
参考例12	6	2.8	0.091
参考例13	5	2.6	0.072
参考例14	5	2.7	0.283
参考例15	14	2.9	0.113
参考例16	28	2.8	0.192
参考例17	83	3.2	0.063
参考例18	82	3.5	0.052
参考例19	76	3.3	0.271
参考例20	5	2.4	0.324
参考例21	45	10.3	0.203

\*1) ml/container·day·atm

【0180】熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレンービニルアルコール共重合体層(b層)からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されたり、エチレンービニルアルコール共重合体の示差走査熱量計(DSC)での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式(1)および(2)を満足し、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点TMa(°C)が下記式(14)；

$$2.5 \leq ETb \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq SDb \leq 9.9 \quad (2)$$

$$2.40 \leq TMa \leq 2.50 \quad (14)$$

但し、

E T b ; エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

S D b ; エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度(%)

を満足する実施例2～4の共射出延伸プロー成形容器では、ボトルのデラミ発生率が5%以下であり耐デラミ性に優れると共に、ヘイズ値が3以下であり透明性に優れ、さらに酸素透過量が0.15ml/container·day·atm以下でありガスバリアー性にも優れることが分かる。

【0181】また、熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレンービニルアルコール共重合体層(b層)からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレンービニルアルコール共重合体の示差走査熱量計(DSC)での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式(1)および(2)を満足し；

$$2.5 \leq ETb \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq SDb \leq 9.9 \quad (2)$$

但し、

E T b ; エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

S D b ; エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度(%)

熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～1.5モル%含有する実施例4の共射出延伸プロー成形容器は、ボトルのデラミ発生率が5%以下であり耐デラミ性に優れると共に、ヘイズ値が3以下であり透明性に優れ、さらに酸素透過量が0.15ml/container·day·atm以下でありガスバリアー性にも優れることが分かる。さらに、図7と図8を比較すれば明らかなように、上記要件を満たすプロー成形容器は、良好な紫外線遮断性能を有している。

【0182】また、熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレンービニルアルコール共重合体層(b層)か

らなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計(DSC)での結晶融解ピークが单一ピークであり、かつ下記式(1)および(2)を満足し；

$$2.5 \leq ET_b \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq SD_b \leq 9.9 \quad (2)$$

但し、

ET<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

SD<sub>b</sub> ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度(%)

熱可塑性ポリエステルが、ゲルマニウム化合物を触媒として重合されてなる実施例1および5～14では、ボトルのデラミ発生率が6%以下であり耐デラミ性に優れると共に、ヘイズ値が3以下であり透明性に優れ、さらに酸素透過量が0.15ml/container·day·atm以下でありガスバリアー性にも優れることが分かる。

【0183】これらに対して、上記のいずれの要件も満たさない比較例1～10では本願発明の効果を奏すことができない。すなわち、EVOHのケン化度SD<sub>b</sub>が9.9%を超えた場合(比較例1, 3, 4, 5, 6)では、そのエチレン含有量の高低に関わらずデラミ発生率が10%を超てしまう。一方、SD<sub>b</sub>が9.2%未満の場合(比較例8)、ガスバリアー性が大きく低下すると共に、溶融安定性が悪化し、成形物にゲル物が発生してしまう。また、エチレン含有量ET<sub>b</sub>が高すぎる場合には(比較例2)ガスバリアー性が大きく低下するし、ET<sub>b</sub>が低すぎる場合(比較例7)には、デラミ発生率が大きく増大すると共に、溶融安定性も悪化し、そのためかガスバリアー性も低下する。

【0184】また、比較例9に示すように、平均エチレン含有量、平均ケン化度は上記要件を満たしながらも、それらの値が大きく相違する2種のEVOHを配合した場合には、DSCでの結晶融解ピークが2つ現れる。かかる場合にはデラミ発生率を低減するという本願発明の目的を達成することができず、同時に透明性も悪化してしまう。これに対し、実施例10～14のようにエチレン含有量、ケン化度の差が一定値以下のEVOHを配合し

た場合には、DSCでの結晶融解ピークは単一のピークとなり、本願の効果を奏すことができる。複数の結晶融解ピークを有する場合には、2種のEVOHが互いに相分離しており、その結果透明性が悪化すると共に、デラミ発生にも悪影響を与えているものと推定される。

【0185】なお、実施例10, 11, 12をそれぞれ実施例1, 5, 6と比較すれば分かるように、ケン化度の差が1～8%である2種類のEVOHを配合した場合には、意外にも、デラミ発生率はほとんど増加せず、ガスバリアー性の改善が達成され、特に有用である。

【0186】さらに、比較例10に示すように、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合触媒がSbであり、共重合成分を有さず、融点が上記要件を満たさない場合は、デラミ発生率および透明性改善効果が不充分なものになる。

#### 【0187】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ポリエステルおよびEVOHからなる共射出延伸プロード層容器は、耐衝撃剥離性が大幅に改善され、しかも酸素あるいは炭酸ガスなどのガスバリアー性、防湿性、保香性、フレーバーバリアー性および外観に優れているので、飲料、食品、化粧品などの容器として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いたEVOH樹脂のDSCチャートである。

【図2】実施例10で用いたEVOH組成物のDSCチャートである。

【図3】比較例9で用いたEVOH組成物のDSCチャートである。

【図4】実施例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図5】実施例10で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図6】比較例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図7】実施例1で用いたポリエステル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルである。

【図8】実施例4で用いたポリエステル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルである。

【図1】

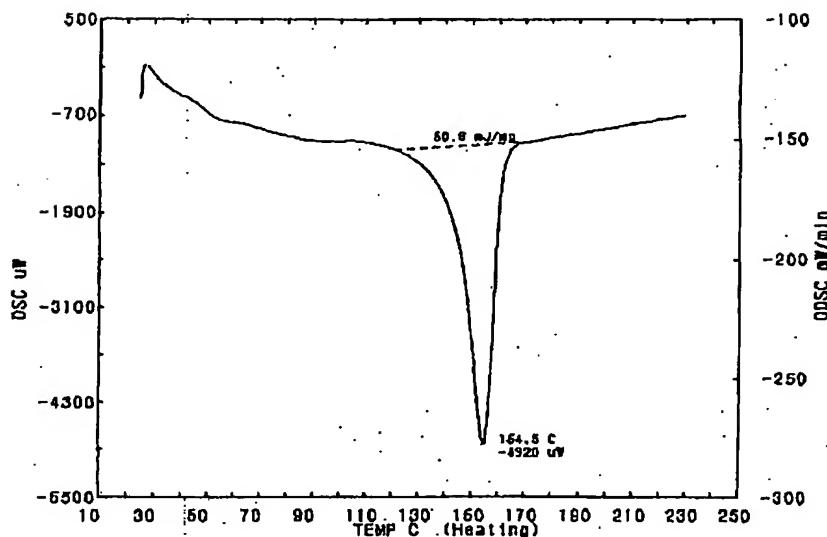


図1 実施例1で用いたEVOH樹脂のDSCチャート

【図2】

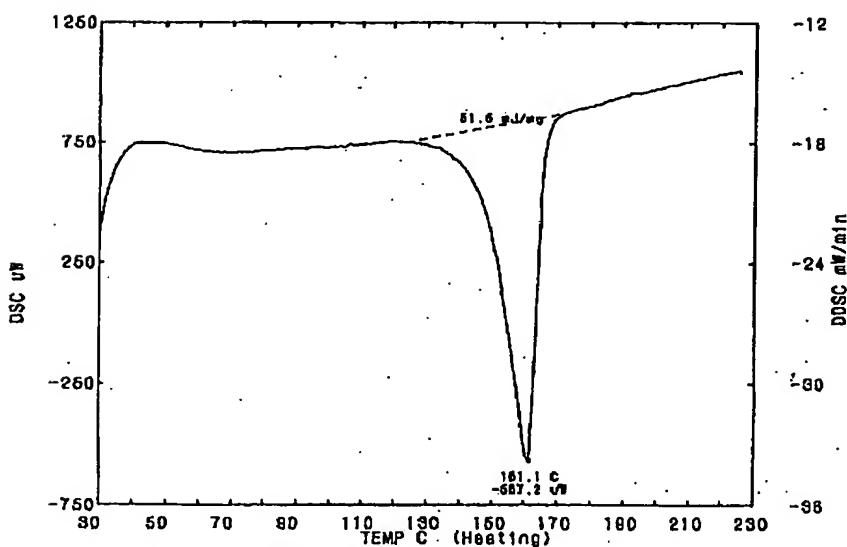


図2 実施例2で用いたEVOH樹成物のDSCチャート

【図 3】

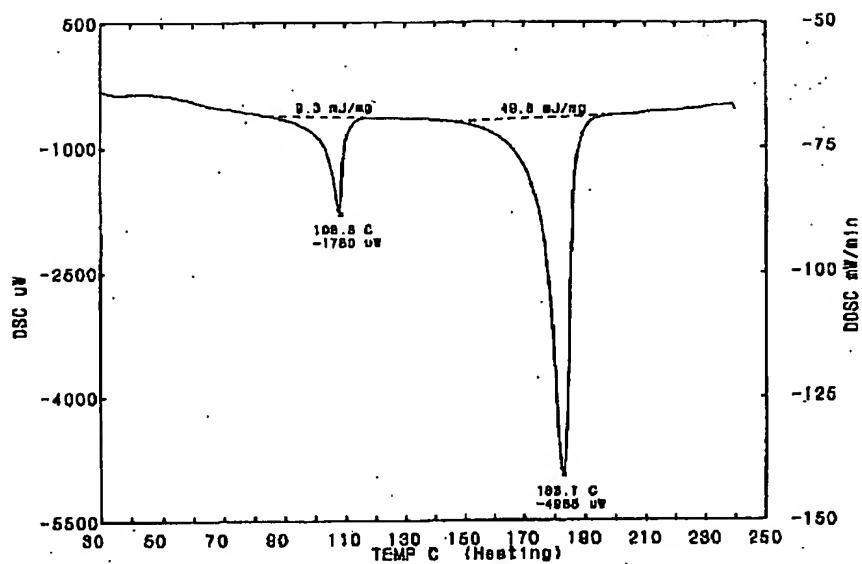


図3 参考例2.1で用いたEVOH試成物のDSCチャート

【図 4】

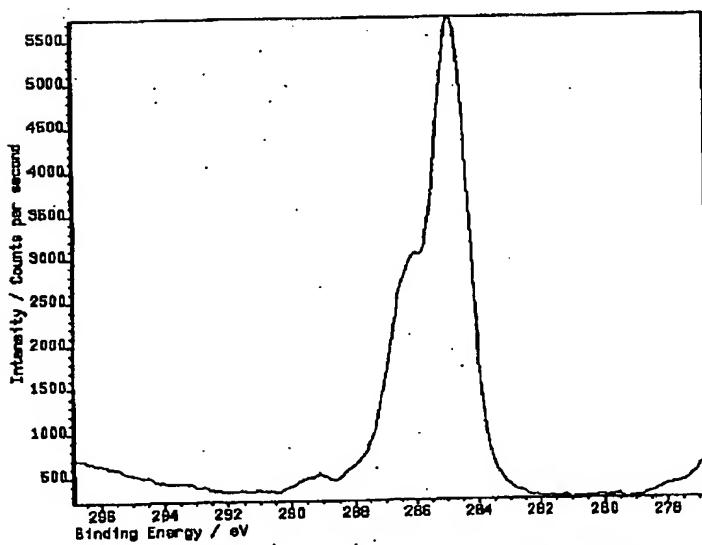


図4 実施例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

【図 5】

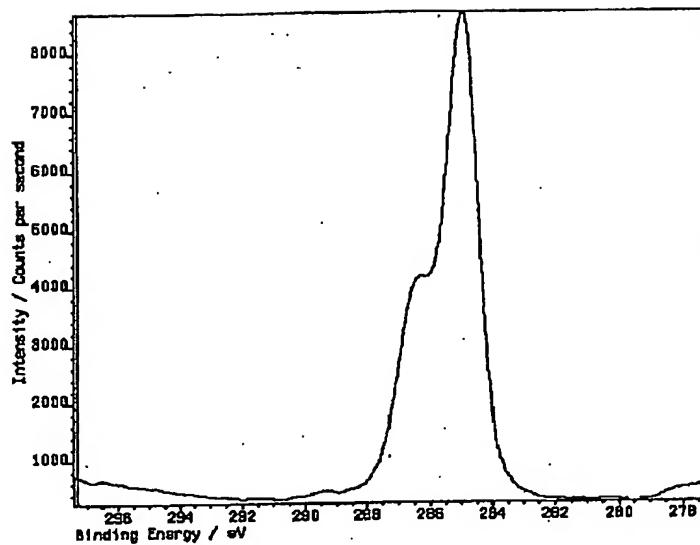


図 6 実施例 2 で得られたボトルの EVOH 層表面の XPS 測定チャート

【図 6】

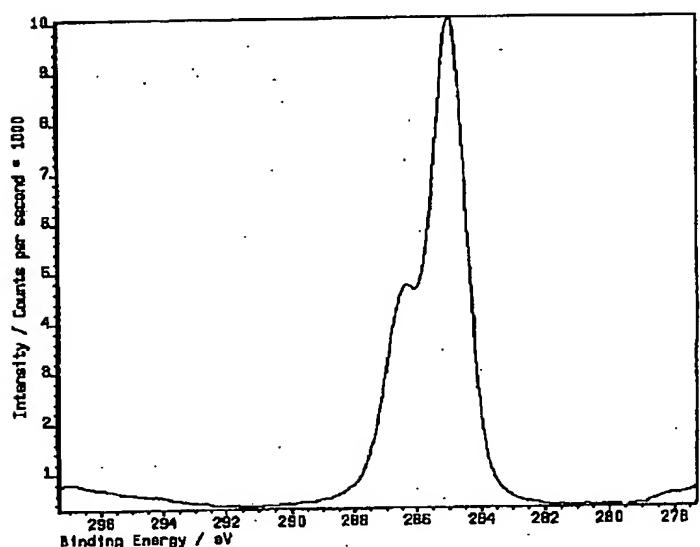


図 6 比較例 1 で得られたボトルの EVOH 層表面の XPS 測定チャート

【図 7】

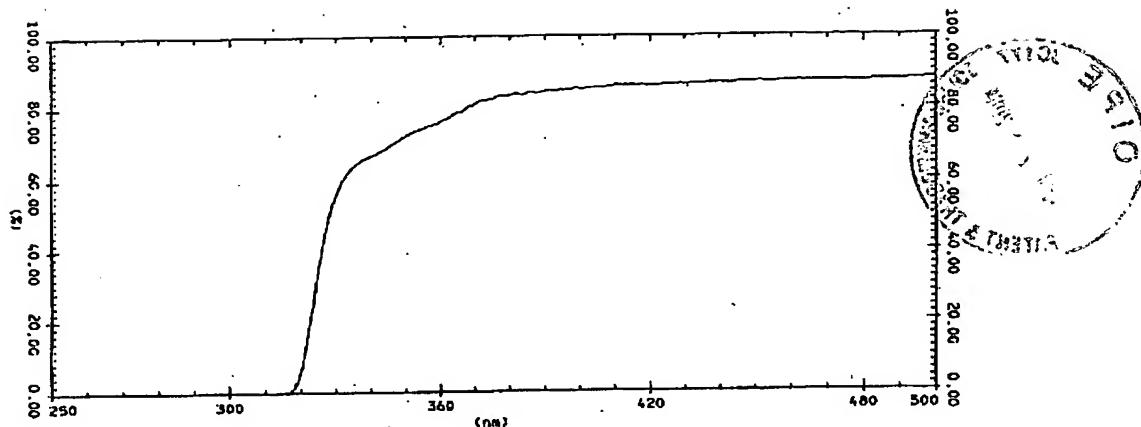


図 7 実施例 1 で用いたポリエスチル樹脂からなるシートの分光透過スペクトル

【図 8】

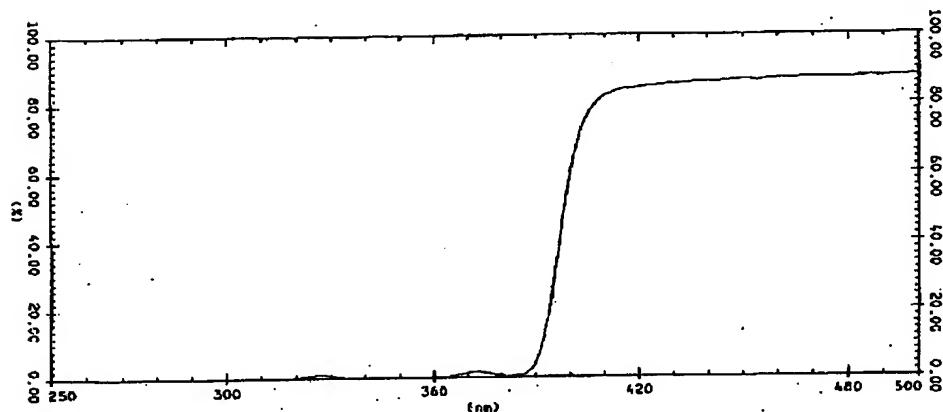


図 8 参考例 4 で用いたポリエスチル樹脂からなるシートの分光透過スペクトル

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号 F I  
 // B 29 L 22:00

(72) 発明者 千神 政子  
 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社  
 クラレ内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**